

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

POWERED BY **Dialog**

New herbicidal 5-amino-1-phenyl-pyrazole derivs. - prepd. e.g. by reaction of 2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl-phenyl-hydrazine with acrylonitrile cpds.

Patent Assignee: BAYER AG

Inventors: GEHRING R; LURSSSEN K; SANTEL H J; SCHALLNER O; SCHMIDT R R; STETTER J

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 3603291	A	19870806	DE 3603291	A	19860204	198732	B
EP 235558	A	19870909	EP 87101037	A	19870126	198736	
AU 8768295	A	19870806				198738	
JP 62190168	A	19870820	JP 8722617	A	19870204	198739	
ZA 8700760	A	19870729	ZA 87760	A	19870203	198744	
DK 8700558	A	19870805				198747	
BR 8700478	A	19871208				198803	
CN 8700874	A	19870819				198840	
HU 45694	T	19880829				198840	
US 4787930	A	19881129	US 874353	A	19870116	198850	
DD 260431	A	19880928				198908	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 3603291 A (19860204)

Cited Patents: A3...8742; DE 3423582; EP 138149 ; EP 154115 ; No search report pub.

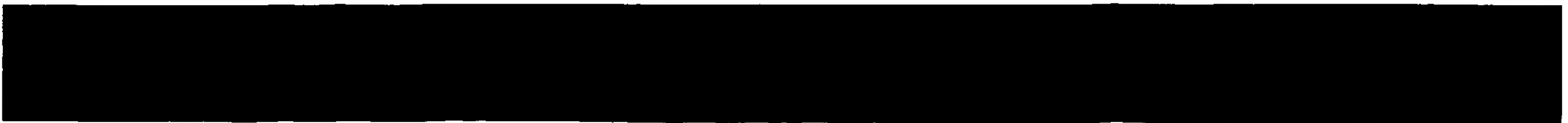
Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 3603291	A		45		
EP 235558	A	G			
Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE					
US 4787930	A		27		

Abstract:

DE 3603291 A

5-Amino-1-phenyl-pyrazole derivs. of formula (I) are new. R₁=H or 1-12C alkyl; R₂=H, NO₂, nitroso, halogen or -CO-R₅; R₃=H, -CX-R₆ or -S(O)_n-R₇; R₄=H, alkyl, -CX-R₆, -S(O)_n-R₇ or, when R₃ is S(O)_n-R₇ or -COC_mF_{2m+1}, an organic or inorganic cation; R₅=H, OH, alkyl, alkenyl, alkynyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, opt. substd. cycloalkyl, opt. substd. aryl, alkoxy, alkylthio, opt. substd. aryloxy, opt. substd. arylthio, alkylamino, dialkylamino or opt. substd. arylamino; R₆=H, alkyl, alkenyl, alkynyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, alkylsulphonyl alkyl, alkylsulphinylalkyl, opt. substd. cycloalkyl, opt. substd. aryl, opt. substd. aryloxy, alkoxy, alkylthio, opt. substd. arylthio, alkylamino, dialkylamino or gp. substd. arylamino; R₇= alkyl, haloalkyl or opt. substd. aryl; X=O or S; n=0, 1 or 2; m= 1,2 or 3; provided that when R₁ and R₃ are both H and R₂ is NO₂, then R₄ is other than propionyl.



USE - Herbicides partic. suitable for use as selective herbicides against dicotyledonous weeds in mono- and dicotyledonous cultures such as wheat or soya. Foliar insecticides. Plant growth regulants useful e.g. as inhibitors of vegetative growth, promoters, vegetative growth, modifiers of plant metabolism to give improved crop yields without altering vegetative growth, defoliants, etc.

0/0

US 4787930 A

New 5-amino-1-phenyl-pyrazoles have formula (I) in which R1 is H or 1-8C alkyl; R2 is H, NO₂, NO, halogen or CO-R5 (where R5 is e.g. H, OH, opt. substd. alkyl, alkenyl, alkylamino, phenyl); R3 is H or CXR6 (where X is O or S; R6 is e.g., H, opt. substd. alkyl, alkynyl, opt. substd. phenyl), or R3 is SOn-R7 (where n is 0, 1 or 2; R7 is (halo)alkyl or opt. substd. phenyl). When R1 and R3 are H, and R2 is NO₂, R4 is not propionyl. 5 Specific cpds. are claimed, e.g., 5-amino-4-ethoxy-carbonyl-1-(2,3,5,6-tetra fluoro-4-tri fluoromethylphenyl)pyrazole. Cpds. (I) are prepd. e.g., by reacting 2,3,5,6-tetrafluoro-4-tri fluoromethyl-phenylhydrazine of formula (II) with an acrylonitrile of formula (R1)(A)C=C(R2)(CN) (where A is halogen, OH, alkoxy or dialkylamino) followed by cyclisation of the phenylhydrazine deriv. of formula (III).

USE - As herbicides and plant-growth regulators. (27pp)

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 7225323

100



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑪ DE 3603291 A1

⑳ Aktenzeichen: P 36 03 291.3
㉑ Anmeldetag: 4. 2. 86
㉒ Offenlegungstag: 6. 8. 87

⑤ Int. Cl. 4:
C 07 D 231/38

C 07 D 231/40
C 07 D 231/42
A 01 N 43/56
// (A 01 N 43/56,
47:36,43:66,47:30,
39:04,39:02,43:78,
37:22,37:34,33:18,
43:40)

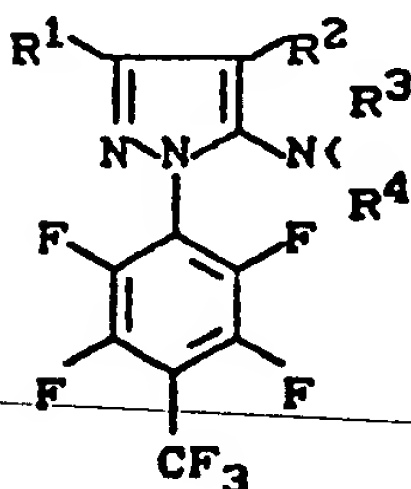
DE 3603291 A1

㉓ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

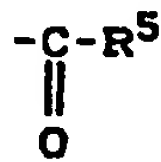
㉔ Erfinder:
Gehring, Reinhold, Dr., 5600 Wuppertal, DE;
Schallner, Otto, Dr., 4019 Monheim, DE; Stetter,
Jörg, Dr., 5600 Wuppertal, DE; Santel,
Hans-Joachim, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Schmidt,
Robert R., Dr.; Lürssen, Klaus, Dr., 5080 Bergisch
Gladbach, DE

⑤ 5-Amino-1-phenyl-pyrazole

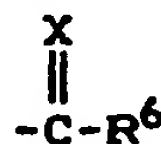
Die Erfindung betrifft 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der
Formel I



in welcher
R¹ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoff-
atomen steht,
R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für den Rest



steht, wobei
R³ für Wasserstoff, für einen Rest



oder für einen Rest -S(O)_n-R⁷ steht,
R⁴ für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest

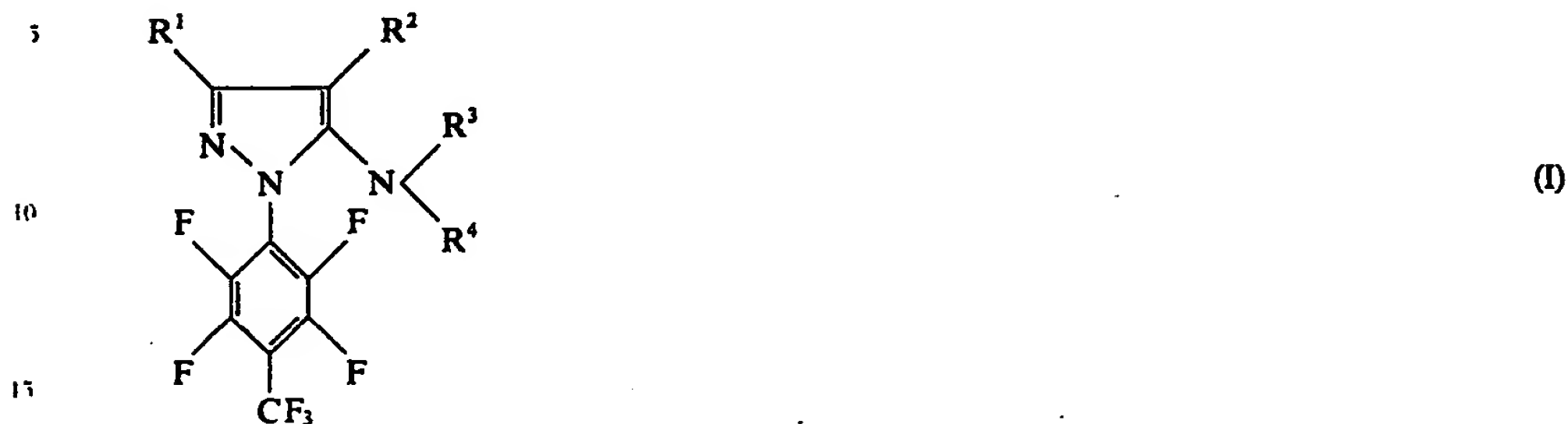


oder für einen Rest -S(O)_n-R⁷ steht und für den Fall, daß R³
für einen -SO₂-R⁷-Rest oder einen -CO-C_mF_{2m+1} Rest steht
auch für ein salzartig gebundenes anorganisches oder orga-
nisches Kation steht,
wobei jedoch für den Fall, daß R¹ und R³ für Wasserstoff
stehen und R² für Nitro steht, R⁴ nicht gleichzeitig für einen
Propionylrest steht, und wobei R⁵, R⁶, R⁷, X, n und m die in
der Beschreibung angegebenen Definitionen haben,
mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwen-
dung als Herbizide und Wachstumsregulatoren.

DE 3603291 A1

Patentansprüche

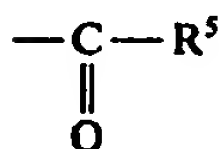
1. 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I),



in welcher

R¹ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für einen Rest

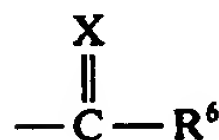


steht, wobei

R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamin

oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

R³ für Wasserstoff, für einen Rest



oder für einen Rest $\text{---S(O)}_n\text{---R}^7$, steht,

R⁴ für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest



oder für einen Rest $\text{---S(O)}_n\text{---R}^7$ steht, und für den Fall, daß R³ für einen $\text{---SO}_2\text{---R}^7$ -Rest oder einen $\text{---CO---C}_m\text{F}_{2m+1}$ -Rest steht, auch für ein salzartig gebundenes anorganisches oder organisches Kation steht, wobei

R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

m für eine Zahl 1, 2 oder 3 steht und

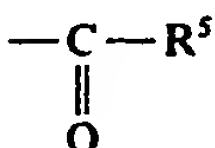
R⁷ für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

wobei jedoch für den Fall, daß R¹ und R³ für Wasserstoff stehen und R² für Nitro steht, R⁴ nicht gleichzeitig für einen Propionylrest steht.

2. 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R¹ für Wasserstoff oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,

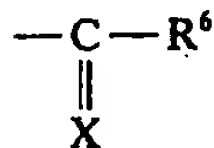
R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor, Brom, Iod oder für einen Rest



steht, wobei

R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen

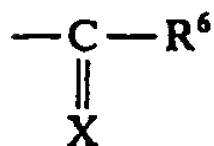
Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht, außerdem für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, R^3 für Wasserstoff, für einen Rest



10

oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht, R^4 für Wasserstoff, für einen Rest

15



20

oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, oder für den Fall, daß R^3 für einen Rest $-SO_2-R^7$ oder einen Rest $-CO-C_mF_{2m+1}$ steht auch für ein salzartig gebundenes Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkali- oder Übergangsmetallkations oder für ein gegebenenfalls substituiertes Ammoniumion steht, wobei

R^6 Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsufonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht, außerdem für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

25

30

35

R^7 für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

40

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und

m für eine Zahl 1, 2 oder 3 steht,

wobei jedoch für den Fall, daß R^1 und R^3 für Wasserstoff stehen und R^2 für Nitro steht, R^4 nicht gleichzeitig für einen Propionylrest steht,

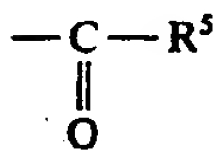
45

3,5-Amino-1-phenyl-pyrazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R^1 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

R^2 für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor, Brom, Iod oder für einen Rest

50



steht, wobei

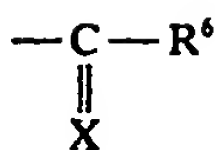
55

R^5 für Wasserstoff, Hydroxy, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-, i-, s- oder t-Pentyl, Vinyl, Allyl, Propargyl, Butenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Trifluormethyl, Trichlorethyl, Dichlorfluorethyl, Difluorchlorethyl, Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2-Chlorpropyl, Heptafluor-n-propyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenyl, Phenylthio oder Phenylamino steht,

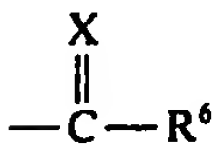
60

R^3 für Wasserstoff, für einen Rest

65



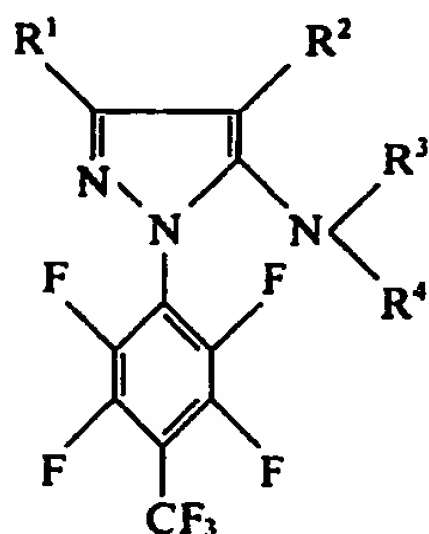
oder für
einen Rest $\text{---S(O)}_n\text{---R}^7$ steht,
 R^4 für Wasserstoff, für einen Rest



oder

für einen Rest $\text{---S(O)}_n\text{---R}^7$ steht, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht oder für den Fall, daß R^3 für Trifluormethylcarbonyl, Pentafluorethylcarbonyl, Heptafluor-n-propylcarbonyl, Heptafluor-i-propylcarbonyl oder für einen Rest $\text{---SO}_2\text{---R}^7$ steht, auch für ein salzartig gebundenes Äquivalent eines Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Barium-, Kupfer-, Zink-, Mangan-, Zinn-, Eisen-, Cobalt- oder Nickelions steht, oder für ein gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder Phenyl substituiertes Ammoniumion steht, wobei R^6 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-, i-, s- oder t-Pentyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Vinyl, Allyl, Propargyl, Butenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylsulfonylmethyl, Methylsulfonyl-ethyl, Ethylsulfonylmethyl, Ethylsulfonylethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfinylethyl, Ethylsulfinylmethyl, Ethylsulfinylethyl, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Trifluormethyl, Trichlorethyl, Dichlorfluorethyl, Difluorchlorethyl, Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 3-Chlorpropyl, Heptafluor-n-propyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht, R^7 für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl oder für gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl steht, X für Sauerstoff oder Schwefel steht, n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht, wobei jedoch für den Fall, daß R^1 und R^3 für Wasserstoff stehen und R^2 für Nitro steht, R^4 nicht gleichzeitig für einen Propionylrest steht.

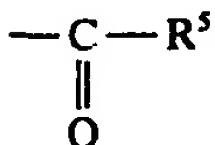
4. Verfahren zur Herstellung von 5-Amino-1-phenyl-pyrazolen der allgemeinen Formel (I),



(I)

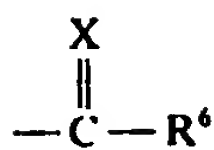
in welcher

R^1 für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,
 R^2 für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für den Rest

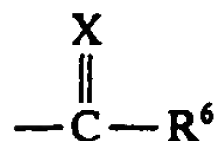


steht, wobei

R^5 für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkyl, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht, R^3 für Wasserstoff, für einen Rest

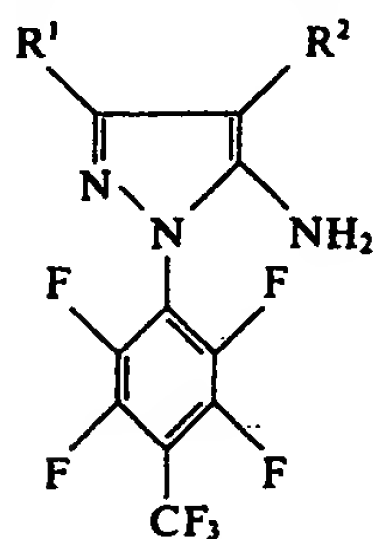


oder für einen Rest $-\text{S}(\text{O})_n-\text{R}^7$ steht,
 R^6 für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest



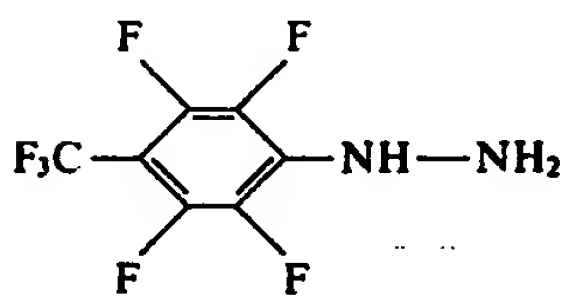
oder für einen Rest $-\text{S}(\text{O})_n-\text{R}^7$ steht und für den Fall, daß R^3 für einen $-\text{SO}_2-\text{R}^7$ -Rest oder einen $-\text{CO}-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ Rest steht auch für ein salzartig gebundenes anorganisches oder organisches Kation steht,
 R^6 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,
 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,
 m für eine Zahl 1, 2 oder 3 steht und
 R^7 für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
wobei jedoch für den Fall, daß R^1 und R^3 für Wasserstoff stehen und R^2 für Nitro steht, R^4 nicht gleichzeitig für einen Propionylrest steht, dadurch gekennzeichnet, daß man:

a) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ia) erhält,



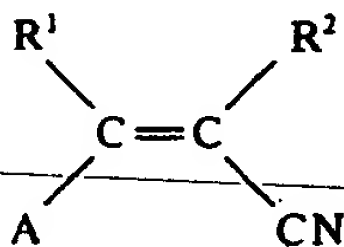
(Ia)

in welcher
 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben, wenn man 2,3,5,6-Tetrafluor-4-trifluormethyl-phenylhydrazin der Formel (II),



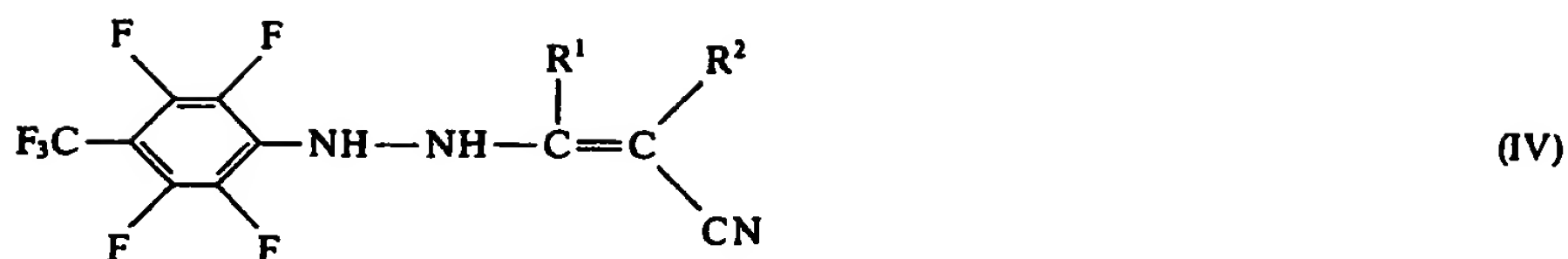
(II)

mit Acrylnitril-Derivaten der Formel (III),



(III)

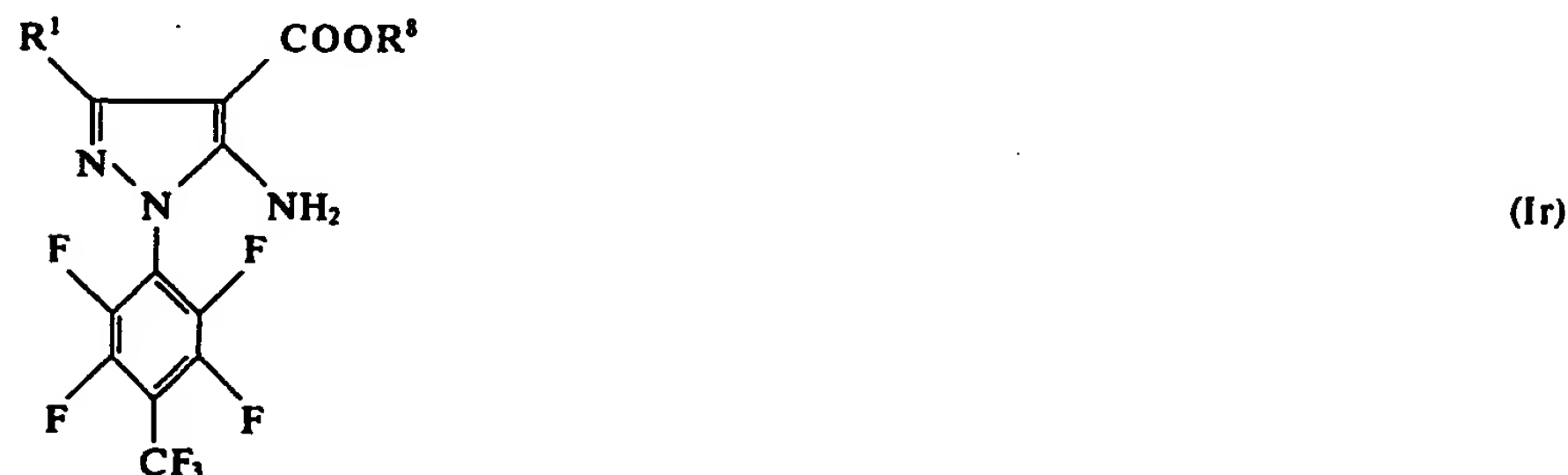
in welcher
 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und
 A für Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Dialkylamino steht,
zunächst in einer 1. Stufe gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt zu den Phenylhydrazin-Derivaten der Formel (IV),



in welcher
 10 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,
 und diese in einer 2. Stufe, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls
 in Gegenwart eines Säurebindemittels cyclisiert, oder daß man
 b) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ib), erhält



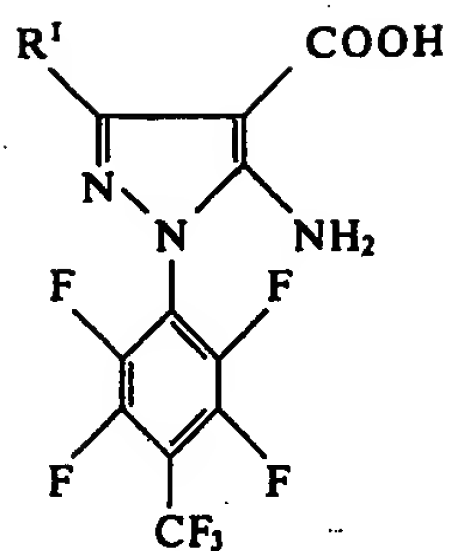
in welcher
 30 R^1 die oben angegebene Bedeutung hat, wenn man 4-Alkoxycarbonyl-5-amino-pyrazole der For-
 mel (Ir)



in welcher
 43 R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und
 R^8 für Alkyl steht,
 an der Estergruppe in 4-Position des Pyrazolringes in allgemein üblicher Art und Weise, gegebenenfalls
 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, verseift,
 oder daß man
 50 c) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ic) erhält



in welcher
 65 R^1 die oben angegebene Bedeutung hat, wenn man 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der For-
 mel (Ib),



(Ib) 5

10

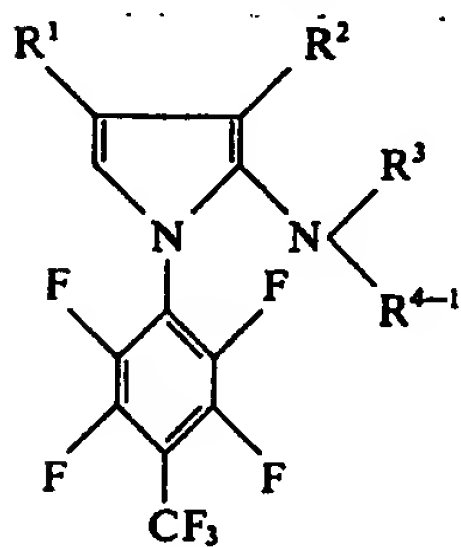
in welcher

 R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

15

in allgemein üblicher Weise, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators decarboxyliert, oder daß man

d) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Id) erhält



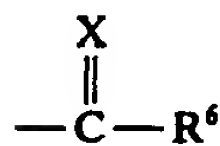
(Id) 25

30

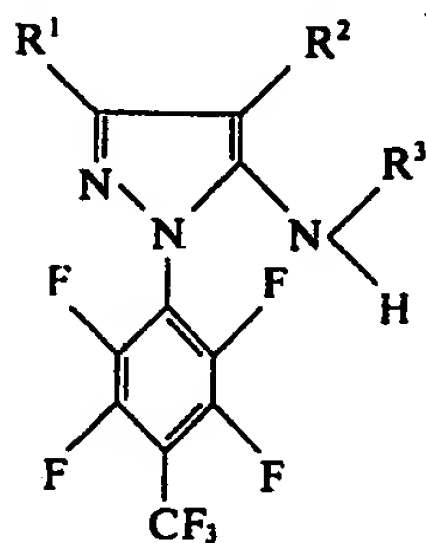
in welcher

 R^{4-1} für Alkyl, für einen Rest

35

oder für einen Rest $-S(O)_n-R^7$ steht und

40

 $R^1, R^2, R^3, R^6, R^7, X$ und n die oben angegebene Bedeutung haben, wenn man 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der Formel (Is)

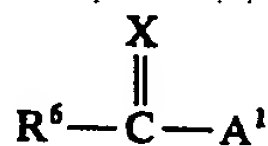
(Is) 50

35

in welcher R^1, R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,

(d-α) mit Verbindungen der Formel (V),

60

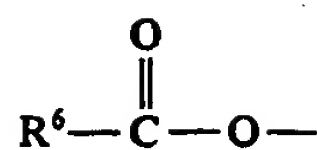


(V)

in welcher

 A^1 für Halogen oder für einen Rest

65



steht und
 R^6 und X die oben angegebene Bedeutung haben, oder
 (d- β) mit Verbindungen der Formel (Va),

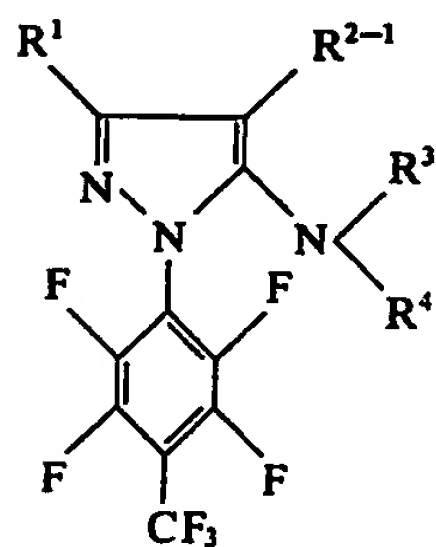


in welcher
 A^2 für Halogen steht und
 R^7 und n die oben angegebene Bedeutung haben, oder
 (d- γ) mit Verbindungen der Formel (Vb),



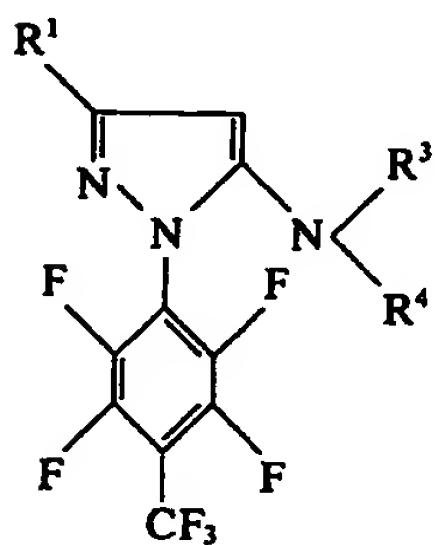
in welcher
 R^{8-1} für Alkyl steht und
 A^3 für Halogen, p-Toluolsulfonyloxy oder Alkoxysulfonyloxy steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Säurebindemittels umgesetzt, oder daß man

e) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ie) erhält,



(Ie)

in welcher
 R^{2-1} für Halogen, Nitro, Nitroso, Formyl, Alkanoyl oder Aroyl steht und
 R^1 , R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (It),



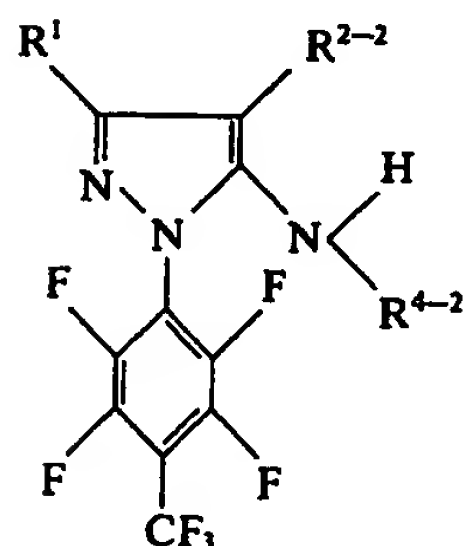
(It)

in welcher
 R^1 , R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit elektrophilen Agenzien der Formel (VI),



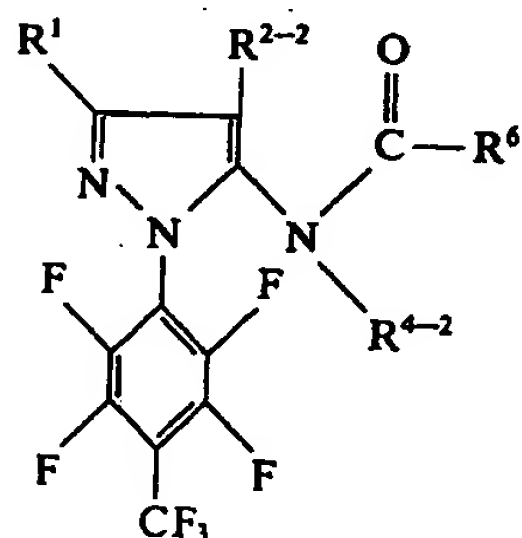
in welcher
 A^4 für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht und
 R^{2-1} die oben angegebene Bedeutung hat,
 oder mit anderen üblichen elektrophilen Agenzien gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-
 mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder Reaktionshilfsmittels in 4-Stellung
 substituiert, oder daß man

f) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (If) erhält



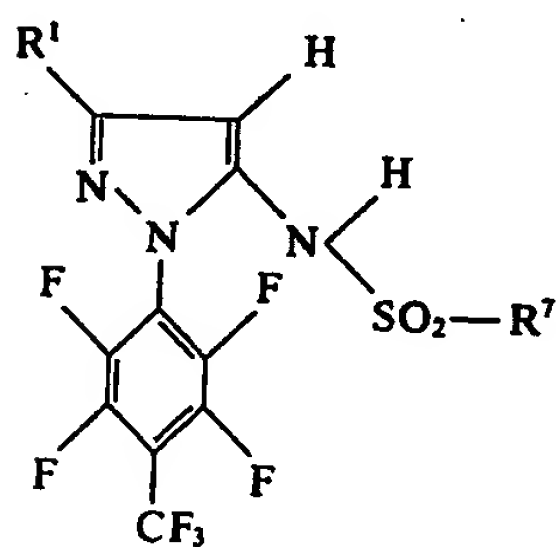
(If)

in welcher
 R^{2-2} für Halogen, Nitro oder Nitroso steht,
 R^{4-2} für Wasserstoff oder Alkyl steht und
 R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,
 wenn man 5-Acylamino-1-phenyl-pyrazole der Formel (Iu),



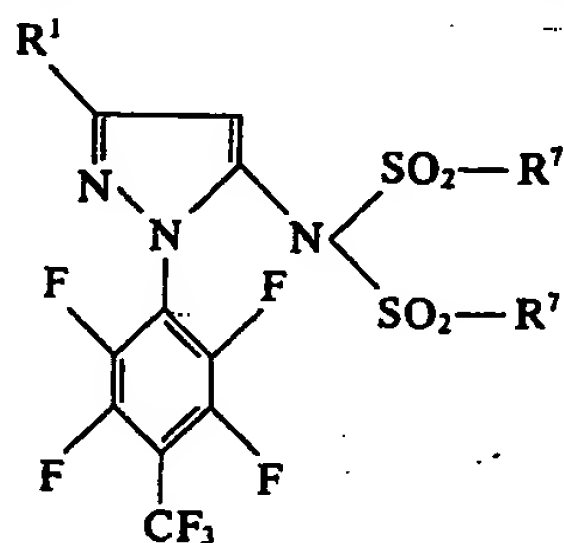
(Iu)

in welcher
 R^1 , R^{2-2} , R^{4-2} und R^6 die oben angegebene Bedeutung haben,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators an der Aminogruppe in 5-Position des Pyrazolringes deacyliert, oder daß man
 g) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ig) erhält



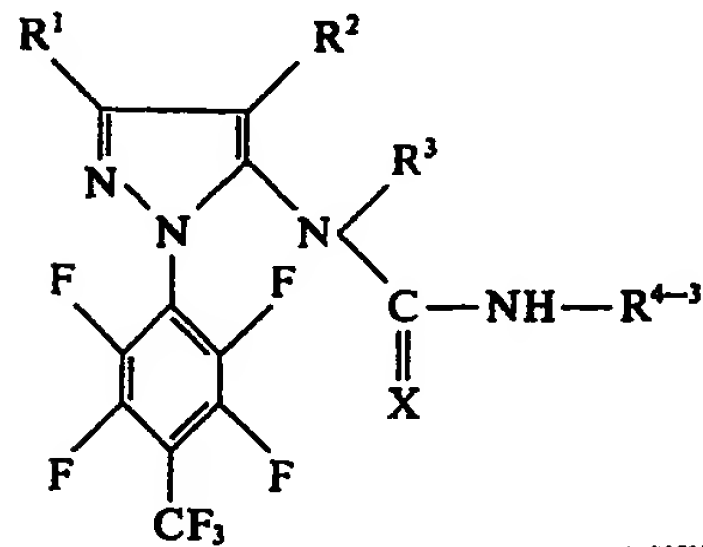
(Ig)

in welcher
 R^1 und R^7 die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazole der Formel (Iv),



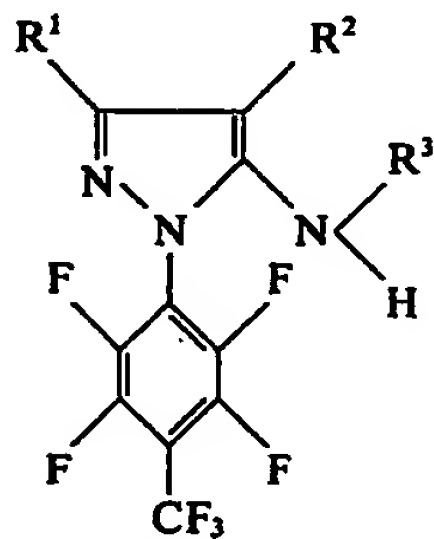
(Iv)

in welcher
 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Basen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels spaltet, oder daß man
 h) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ih) erhält



(Ih)

in welcher
 R^{4-3} für Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und
 R^1 , R^2 , R^3 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der Formel (Is),



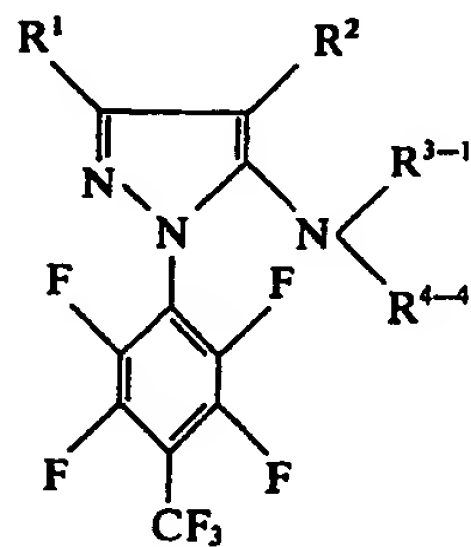
(Is)

in welcher
 R^1 , R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Iso(thio)cyanaten der Formel (VII),



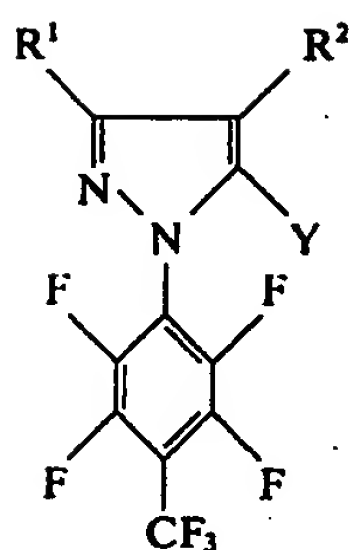
(VII)

in welcher
 R^{4-3} und X die oben angegebene Bedeutung haben,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt, oder daß man
 i) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ii) erhält



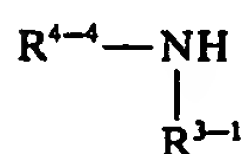
(Ii)

in welcher
 R^{4-4} für Alkyl steht,
 R^{3-1} für Wasserstoff oder Alkyl steht und
 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man 5-Halog n-pyrazole der Formel (VIII),



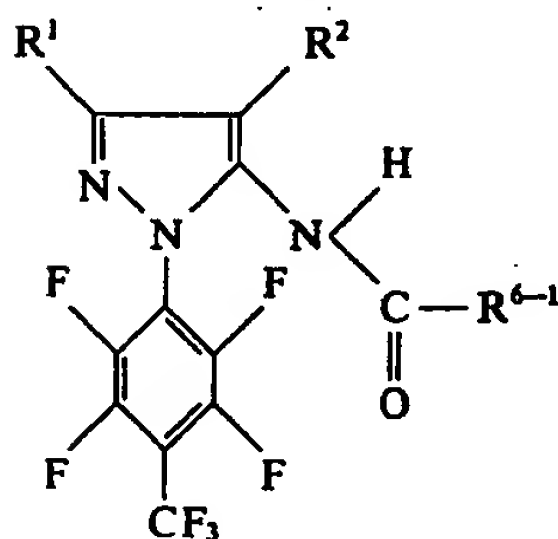
(VIII)

in welcher
Y für Halogen steht und
R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Aminen der Formel (IX),



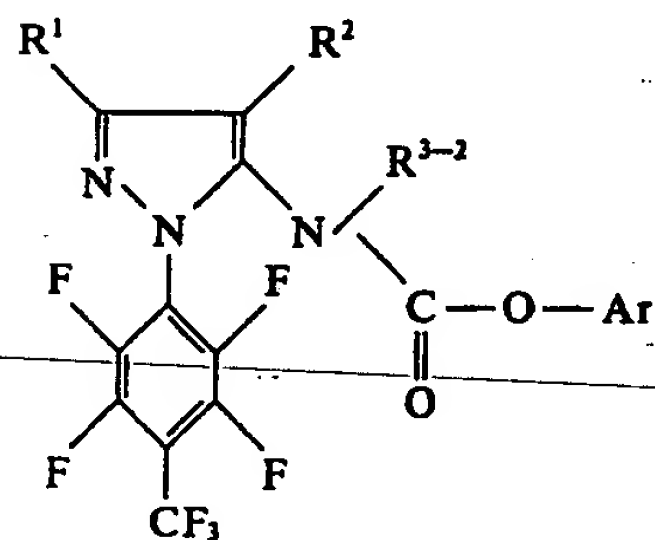
(IX)

in welcher
R⁴-⁴ für Alkyl steht und
R³-¹ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt, oder daß man
k) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ik) erhält



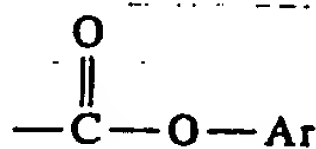
(Ik)

in welcher
R⁶-¹ für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht, und
R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man (Bis)Carbamate der Formel (Iw),



(Iw)

in welcher
R³-² für Wasserstoff oder für einen Rest



steht, wobei
 Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und
 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der Formel (X),



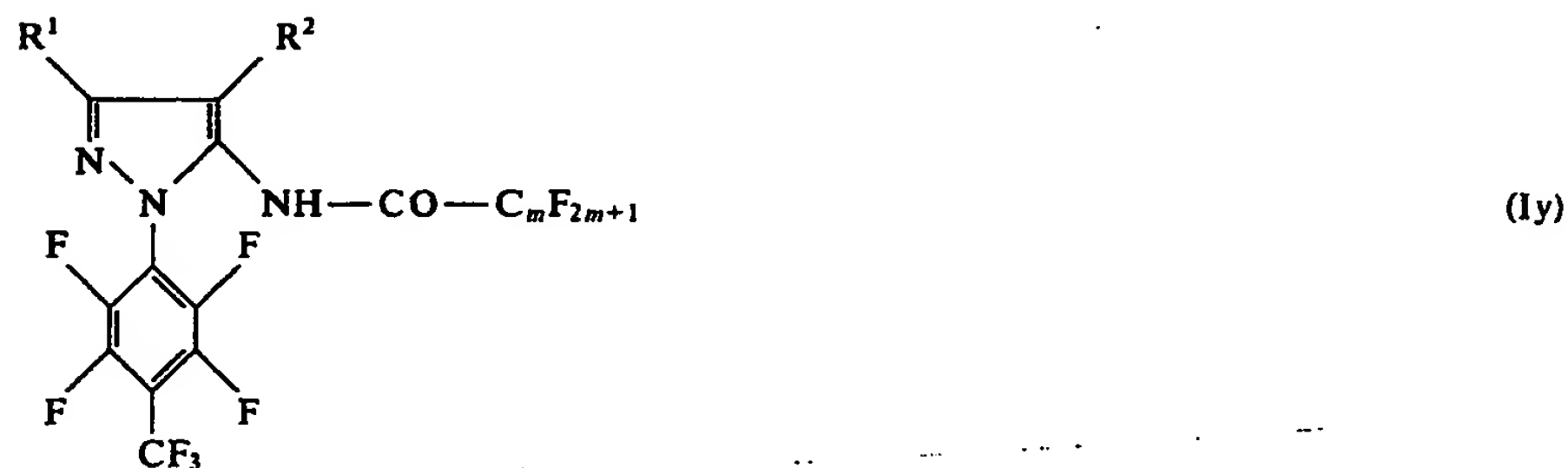
in welcher
 R⁶⁻¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Katalysators umgesetzt,
 oder daß man
 l) Salze von erfindungsgemäßen 5-Sulfonamido-pyrazol-Derivaten der Formel (Ix),
 wenn man 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (Ix),



in welcher
 R¹, R² und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
 entweder mit Salzen der Formel (XI),



in welcher
 M[⊕] für ein Äquivalent eines anorganischen oder organischen Kations steht und
 G[⊖] für ein Äquivalent eines geeigneten Gegenions steht,
 oder mit primären, sekundären oder tertiären Aminen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder daß man
 m) Salze von erfindungsgemäßen 5-Perfluoracylamido-pyrazol-Derivaten der Formel (Iy) erhält
 wenn man 5-Perfluoracylamido-pyrazole der Formel (Iy),



in welcher
 R¹, R² und m die oben angegebene Bedeutung haben,
 entweder mit Salzen der Formel (XI),



in welcher
 M[⊕] und G[⊖] die oben angegebene Bedeutung haben,
 oder mit primären, sekundären oder tertiären Aminen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

5. Herbizide und pflanzenwuchsregulierende Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 5-Amino-1-phenyl-pyrazol der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.
 6. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man 5-Amino-1-phenyl-pyrazole

zole der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 auf die Unkräuter und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

7. Verwendung von 5-Amino-1-phenyl-pyrazolen der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Bekämpfung von Unkräutern und/oder als Pflanzenwachstumsregulatoren.

8. Verfahren zur Herstellung von herbiziden und/oder pflanzenwuchsregulierenden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.

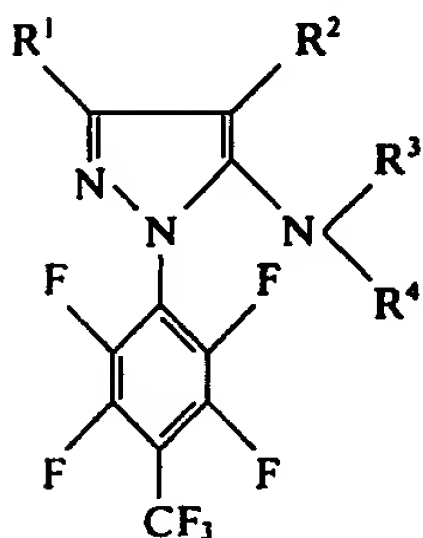
Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue 5-Amino-1-phenyl-pyrazole, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren.

Es ist bekannt, daß bestimmte 5-Amino-1-phenyl-pyrazole, wie beispielsweise das 4-Nitro-5-propionamido-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol herbizide, insbesondere auch selektiv-herbizide Eigenschaften besitzen (vergl. z. B. DE-OS 34 02 308).

Deren herbizide Wirkung gegenüber Schadpflanzen ist jedoch ebenso wie ihre Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen nicht immer in allen Anwendungsbereichen völlig zufriedenstellend.

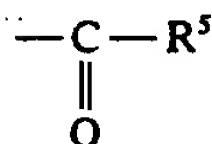
Es wurden neue 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I),



in welcher

R¹ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

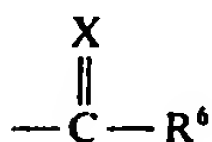
R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für einen Rest



steht, wobei

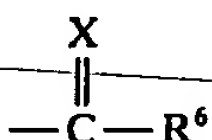
R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

R³ für Wasserstoff, für einen Rest



oder für einen Rest —S(O)_n—R⁷, steht,

R⁴ für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest



oder für einen Rest —S(O)_n—R⁷ steht, und für den Fall, daß R³ für einen —SO₂—R⁷-Rest oder einen —CO—C_mF_{2m+1}-Rest steht, auch für ein salzartig gebundenes anorganisches oder organisches Kation steht, wobei

R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

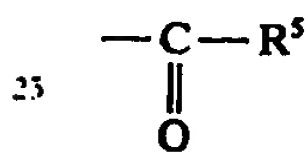
m für eine Zahl 1, 2 oder 3 steht und

R⁷ für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, wobei jedoch für den Fall, daß R¹ und R³ für Wasserstoff stehen und R² für Nitro steht, R⁴ nicht gleichzeitig für einen Propionylrest steht, gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, daß sich die neuen 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I),

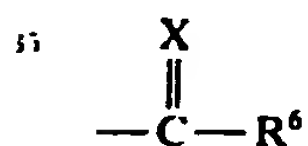


20 in welcher
R¹ für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,
R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für den Rest

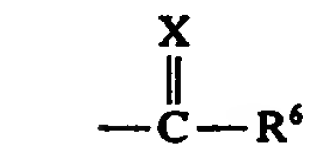


steht, wobei

30 R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,
R³ für Wasserstoff, für einen Rest



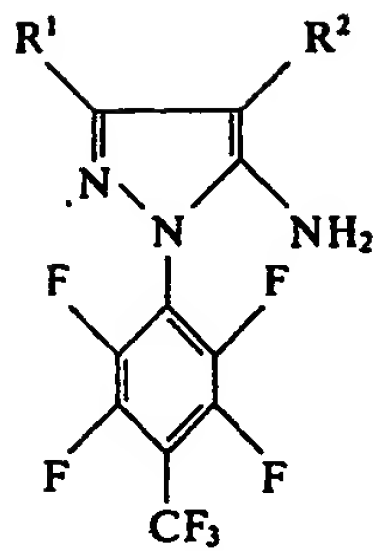
40 oder für einen Rest $\text{---S(O)}_n\text{---R}^7$ steht,
R⁴ für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest



45 oder für einen Rest $\text{---S(O)}_n\text{---R}^7$ steht und für den Fall, daß R³ für einen $\text{---SO}_2\text{---R}^7$ -Rest oder einen $\text{---CO---C}_m\text{F}_{2m+1}$ Rest steht auch für ein salzartig gebundenes anorganisches oder organisches Kation steht,
R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamin, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,
X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,
m für eine Zahl 1, 2 oder 3 steht und
55 R⁷ für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
wobei jedoch für den Fall, daß R¹ und R³ für Wasserstoff stehen und R² für Nitro steht, R⁴ nicht gleichzeitig für einen Propionylrest steht, nach folgenden Verfahren herstellen lassen:
Man erhält

60 a) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ia)

65

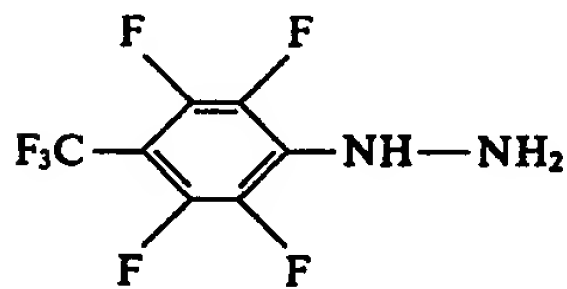


(Ia) 5

10

in welcher
 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man 2,3,5,6-Tetrafluor-4-trifluormethyl-phenylhydrazin der Formel (II),

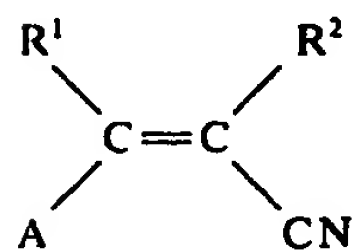
15



(II) 20

mit Acrylnitril-Derivaten der Formel (III),

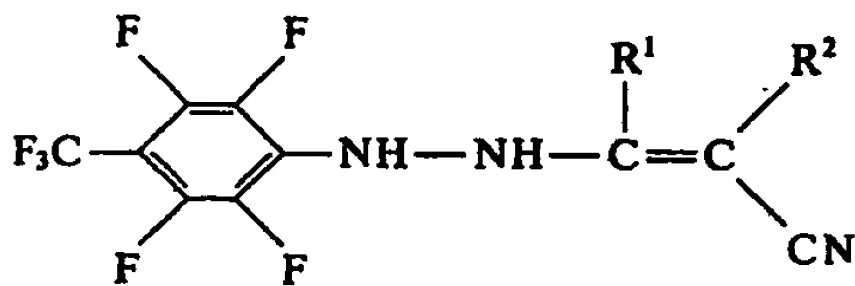
25



(III) 30

in welcher
 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und
 A für Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Dialkylamino steht,
 zunächst in einer 1. Stufe gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
 Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt zu den Phenylhydrazin-Derivaten der Formel (IV),

35

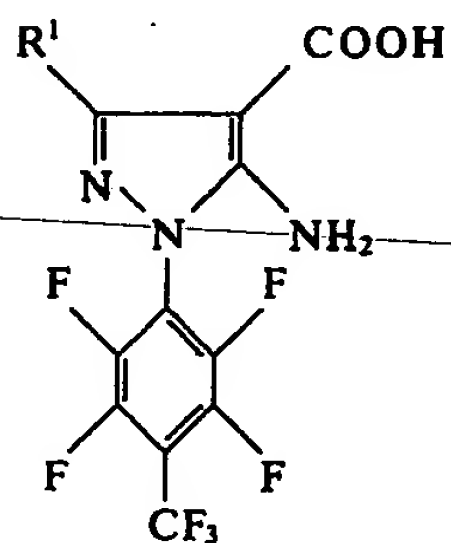


(IV) 40

45

in welcher
 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
 und diese in einer 2. Stufe, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
 Gegenwart eines Säurebindemittels cyclisiert, oder man erhält
 b) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ib),

50



(Ib) 55

60

in welcher
 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
 wenn man 4-Alkoxycarbonyl-5-amino-pyrazole der Formel (Ic)

65



15 in welcher
 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und
 R⁸ für Alkyl steht,
 an der Estergruppe in 4-Positionen des Pyrazolringes in allgemein üblicher Art und Weise, gegebenenfalls in
 Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, verseift, oder
 man erhält
 20 c) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ic),



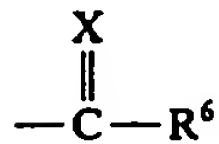
35 in welcher
 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
 wenn man 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ib),



55 in welcher
 R¹ die oben angegebenen Bedeutung hat,
 in allgemein üblicher Weise, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
 Gegenwart eines Katalysators decarboxyliert, oder man erhält
 d) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Id),



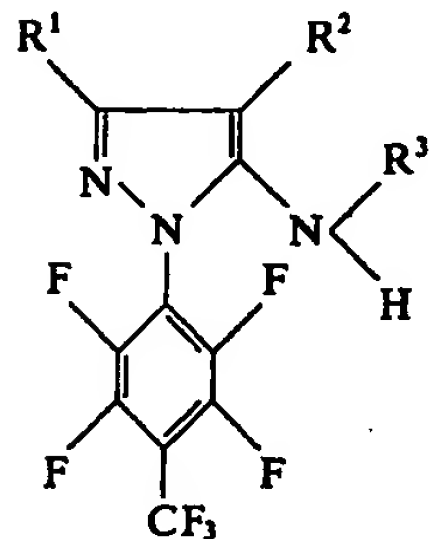
in welcher
 R^{4-1} für Alkyl, für einen Rest



5

oder für einen
 Rest $-\text{S}(\text{O})_n-\text{R}^7$ steht und
 $R^1, R^2, R^3, R^6, R^7, X$ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der Formel (Is)

10



15

(Is)

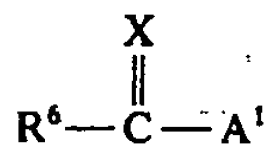
20

in welcher
 R^1, R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,

25

(d-α) mit Verbindungen der Formel (V),

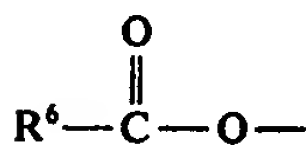
30



(V)

in welcher
 A^1 für Halogen oder für einen Rest

35



40

steht und
 R^6 und X die oben angegebene Bedeutung haben, oder
 (d-β) mit Verbindungen der Formel (Va),

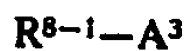
45



(Va)

in welcher
 A^2 für Halogen steht und
 R^7 und n die oben angegebene Bedeutung haben, oder
 (d-γ) mit Verbindungen der Formel (Vb),

50



(Vb)

55

in welcher
 R^{8-1} für Alkyl steht und
 A^3 für Halogen, p-Toluolsulfonyloxy oder Alkoxysulfonyloxy steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt, oder man erhält

60

e) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ie),

65



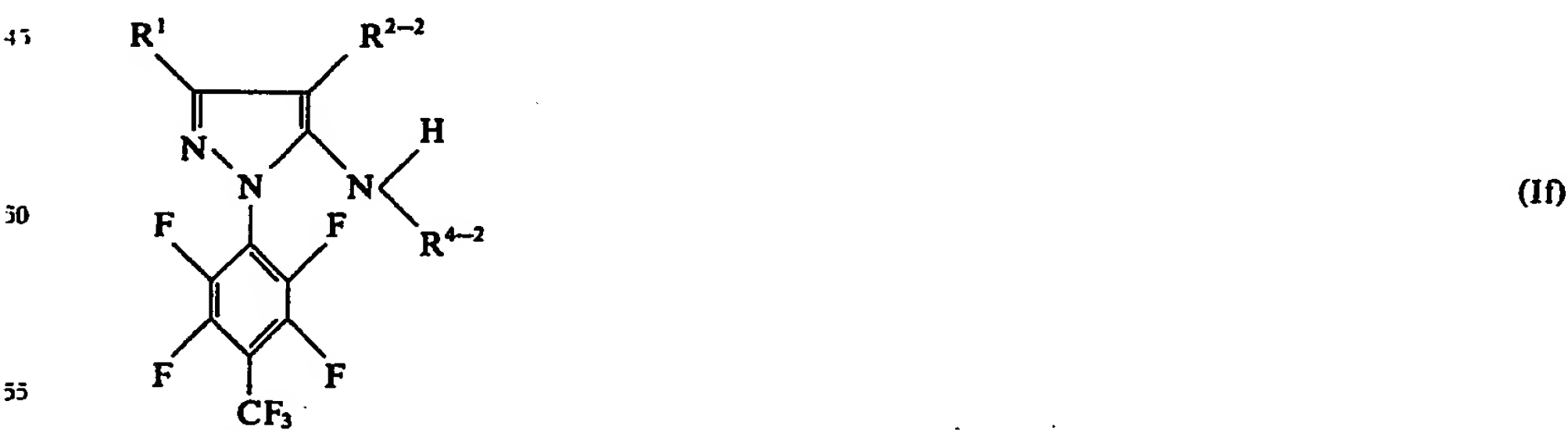
15 in welcher
 R²⁻² für Halogen, Nitro- Nitroso, Formyl, Alkanoyl oder Aroyl steht und
 R¹, R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (It),



35 in welcher
 R¹, R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit elektrophilen Agenzien der Formel (VI),

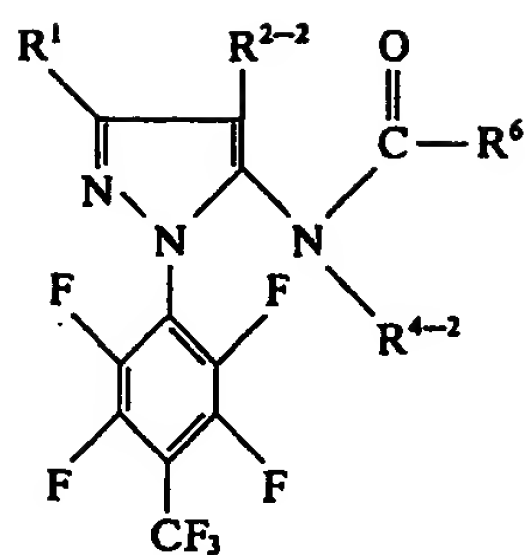


40 in welcher
 A⁴ für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht und
 R²⁻¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
 oder mit anderen üblichen elektrophilen Agenzien gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
 und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder Reaktionshilfsmittels in 4-Stellung substituiert,
 oder man erhält
 f) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (If)



60 in welcher
 R²⁻² für Halogen, Nitro oder Nitroso steht,
 R⁴⁻² für Wasserstoff oder Alkyl steht und
 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
 wenn man 5-Acylamino-1-phenyl-pyrazole der Formel (Iu),

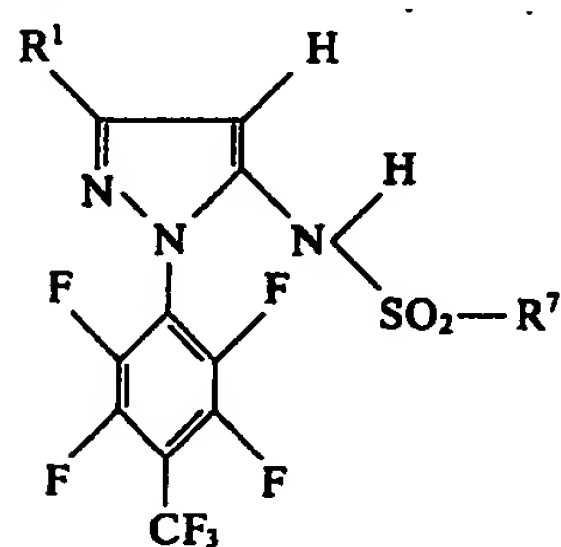
65



(Iu)

in welcher

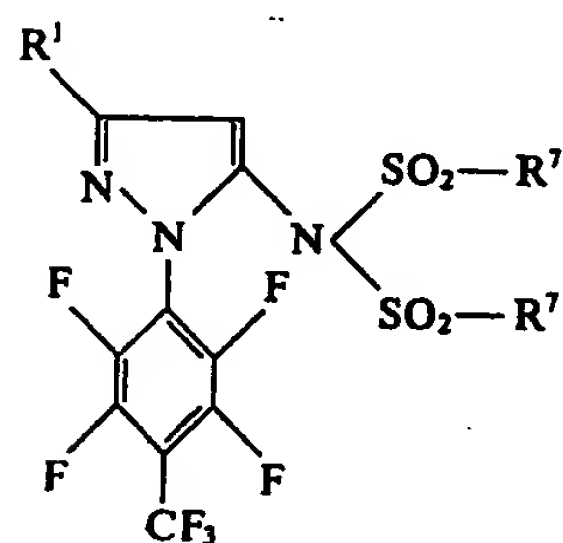
R^1 , R^{2-2} , R^{4-2} und R^6 die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators an der Aminogruppe in 5-Position des Pyrazolringes deacyliert, oder man erhält
g) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ig),



(Ig)

in welcher

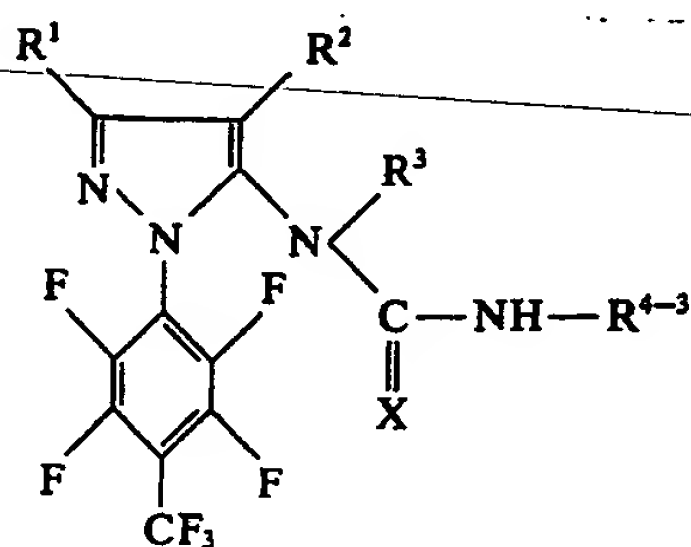
R^1 und R^7 die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazole der Formel (Iv),



(Iv)

in welcher

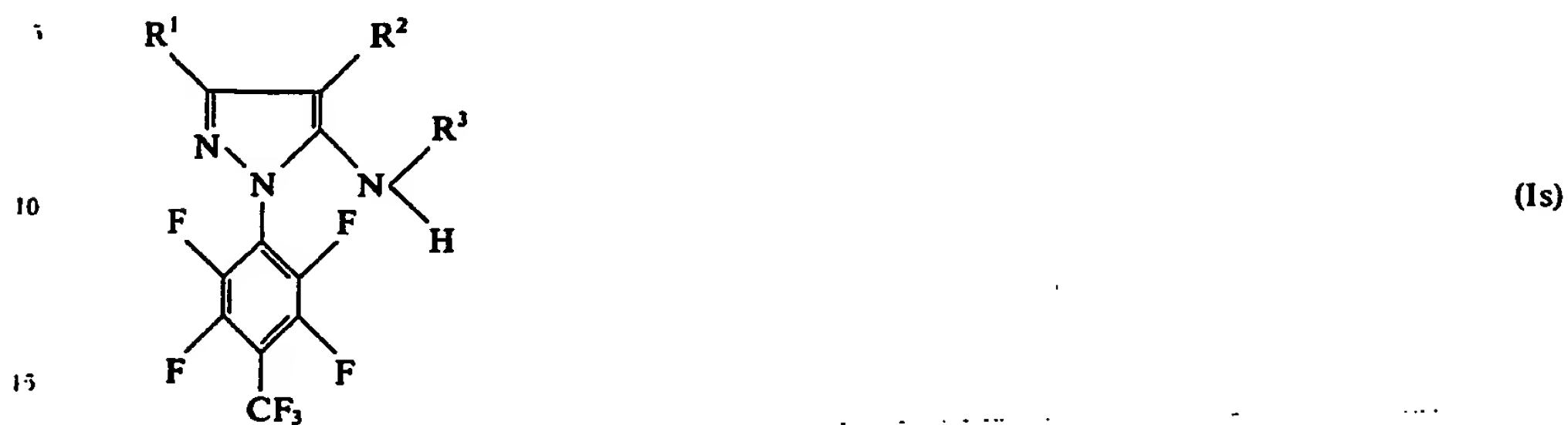
R^1 und R^7 die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Basen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels spaltet, oder man erhält
h) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ih),



(Ih)

in welcher

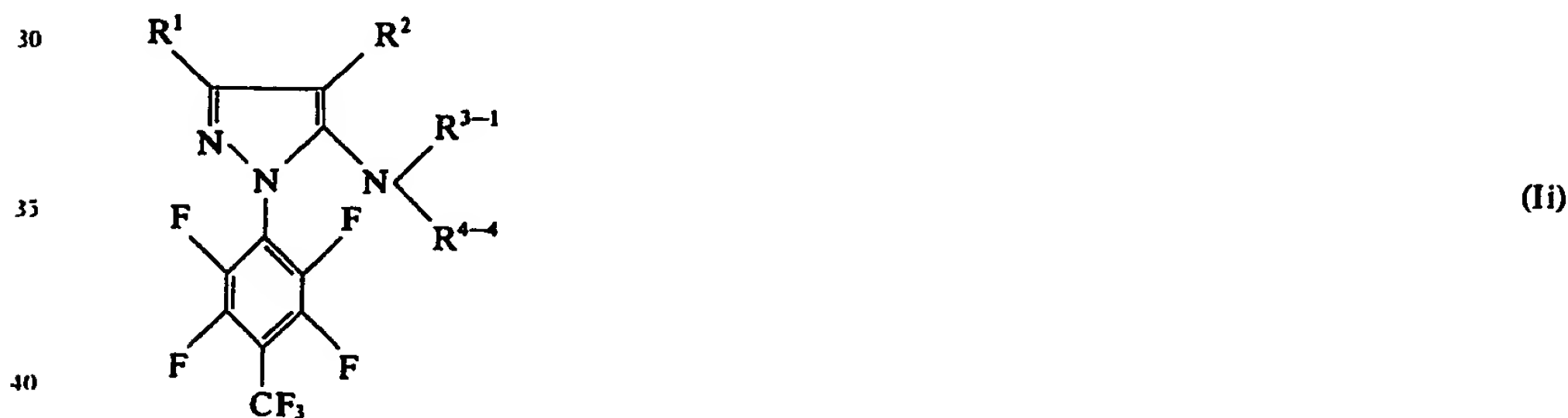
R^{4-3} für Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und
 R^1, R^2, R^3 und X die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der Formel (Is),



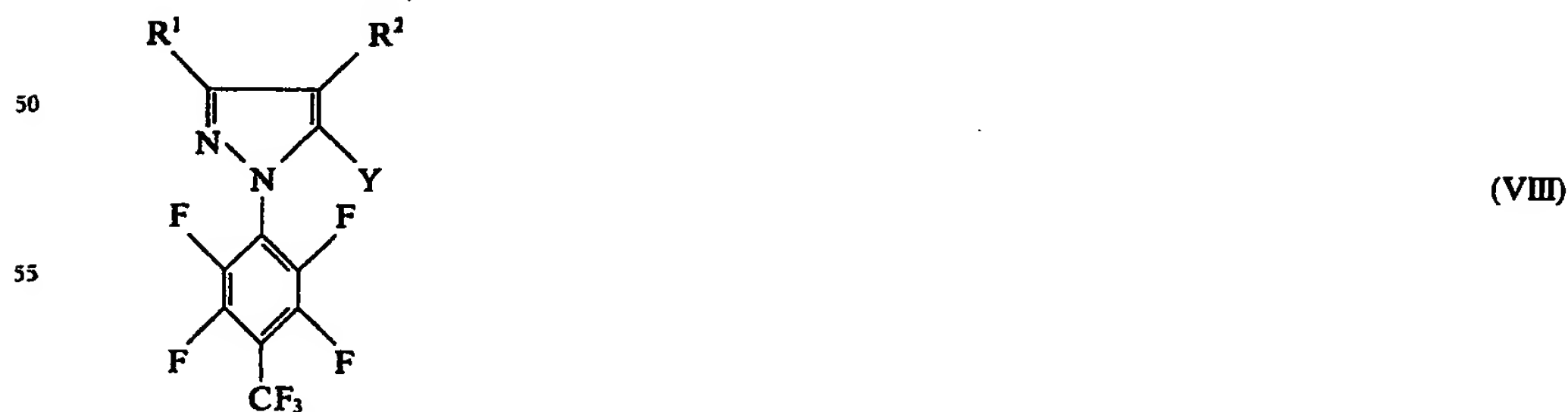
in welcher
 R^1, R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Iso(thio)cyanaten der Formel (VII),



in welcher
 R^{4-3} und X die oben angegebene Bedeutung haben,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebin-
 demittels umgesetzt, oder man erhält
 i) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ii),



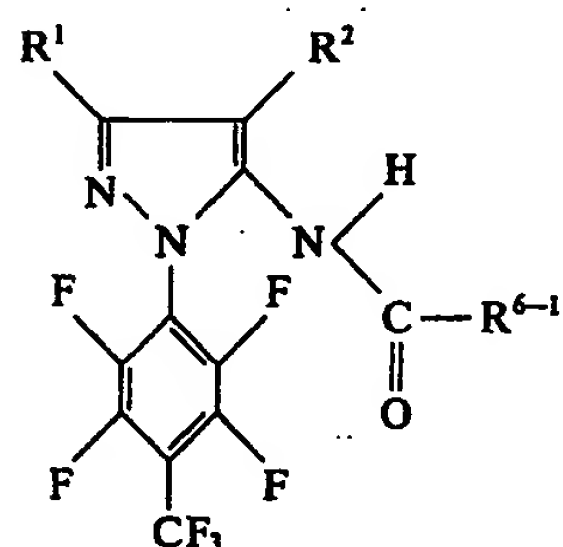
in welcher
 R^{4-4} für Alkyl steht,
 R^{3-1} für Wasserstoff oder Alkyl steht und
 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIII),



in welcher
 Y für Halogen steht und
 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Aminen der Formel (IX),

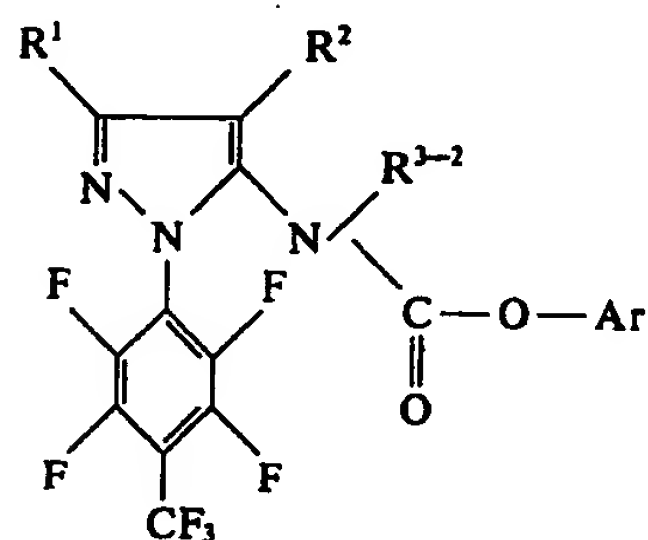


in welcher
 R^{4-4} für Alkyl steht und
 R^{3-1} für Wasserstoff oder Alkyl steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebin-
 demittels umgesetzt, oder man erhält
 k) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Deivate der Formel (Ik),



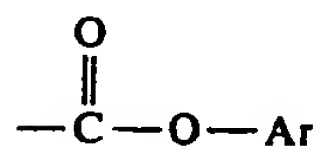
(Ik)

in welcher
 R^{6-1} für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes
 Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht, und
 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,
 wenn man (Bis)Carbamate der Formel (Iw),



(Iw)

in welcher
 R^{3-2} für Wasserstoff oder für einen Rest

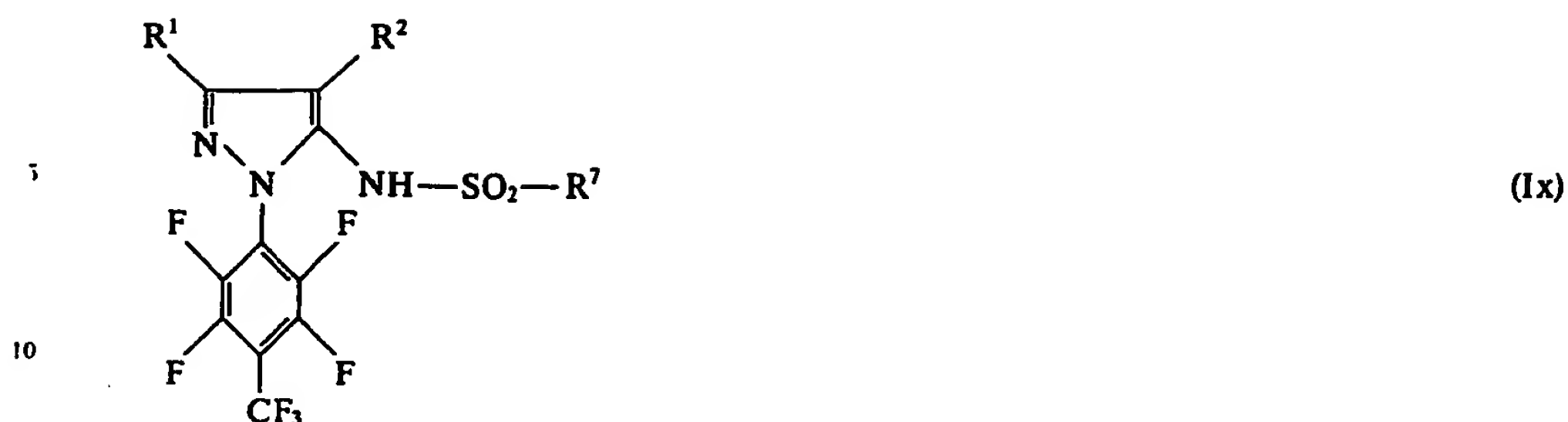


steht, wobei
 Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und
 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Verbindungen der Formel (X),

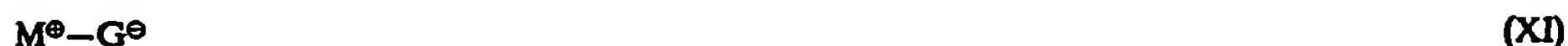
 $R^{6-1}-H$

(X)

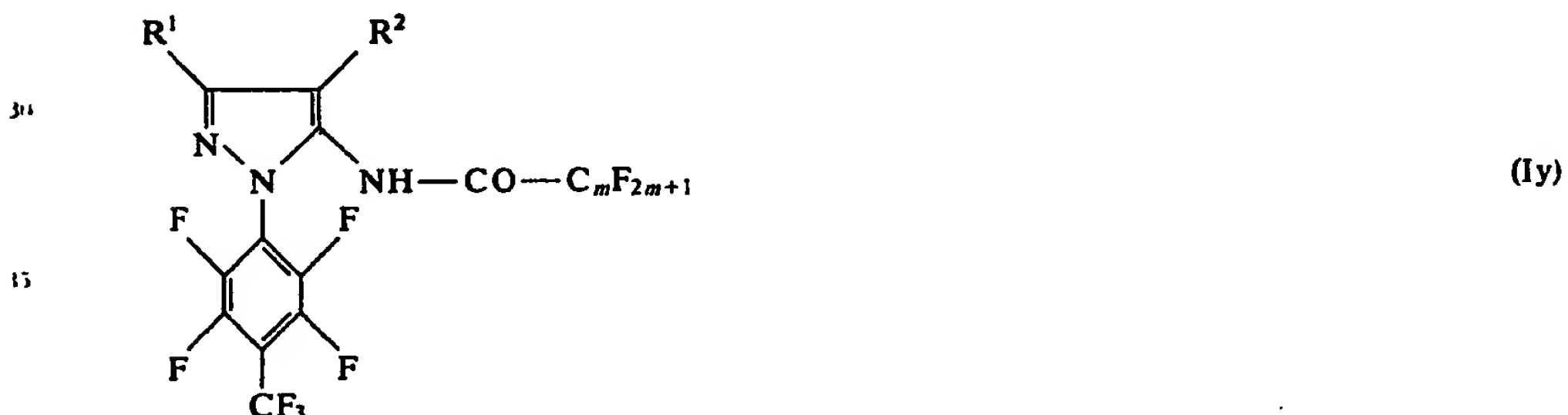
in welcher
 R^{6-1} die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen
 Katalysators umgesetzt, oder man erhält
 l) Salze von erfindungsgemäßen 5-Sulfonamido-pyrazol-Derivaten der Formel (Ix),
 wenn man 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (Ix),



in welcher
 15 R^1 , R^2 und R^7 die oben angegebene Bedeutung haben,
 entweder mit Salzen der Formel (XI),



20 in welcher
 M^{\oplus} für ein Äquivalent eines anorganischen oder organischen Kations steht und
 G^{\ominus} für ein Äquivalent eines geeigneten Gegenions steht,
 oder mit primären, sekundären oder tertiären Aminen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmit-
 tels umgesetzt, oder man erhält
 25 m) Salze von erfindungsgemäßen 5-Perfluoracylamido-pyrazol-Derivaten der Formel (Iy),
 wenn man 5-Perfluoracylamido-pyrazole der Formel (Iy),



40 in welcher
 R^1 , R^2 und m die oben angegebene Bedeutung haben,
 entweder mit Salzen der Formel (XI),

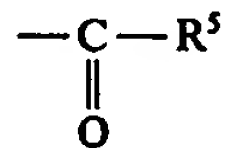


in welcher
 M^{\oplus} und G^{\ominus} die oben angegebene Bedeutung haben,
 oder mit primären, sekundären oder tertiären Aminen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmit-
 50 tels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) herbizide, insbesondere auch selektiv-herbizide und pflanzenwuchsregulierende Eigenschaften besitzen.

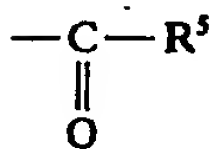
Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) 55 neben einer deutlich verbesserten allgemein-herbiziden Wirksamkeit gegenüber Schadpflanzen auch eine erheblich verbesserte Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten 5-Amino-1-aryl-pyrazolen, wie beispielsweise das 4-Nitro-5-propion-amido-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol, welche chemisch und wirkungsgemäß naheliegende Verbindungen sind. Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der Formel (I) überraschenderweise 60 auch pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-phenyl-pyrazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen



R^1 für Wasserstoff oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,

R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor, Brom, Iod oder für einen Rest



5

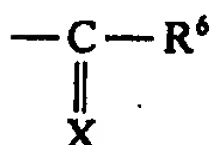
steht, wobei

R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht, außerdem für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl oder C₁—C₄-Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

10

15

R³ für Wasserstoff, für einen Rest

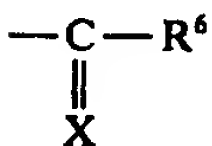


20

oder für einen Rest —S(O)_n—R⁷ steht,

R⁴ für Wasserstoff, für einen Rest

25



30

oder für

einen Rest —S(O)_n—R⁷ steht, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, oder für den Fall, daß R³ für einen Rest —SO₂—R⁷ oder einen Rest —CO—C_mF_{2m+1} steht auch für ein salzartig gebundenes Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkali- oder Übergangsmetallkations oder für ein gegebenenfalls substituiertes Ammoniumion steht, wobei

35

R⁶ für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht, außerdem für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl oder C₁—C₄-Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

40

45

R⁷ für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

50

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und

m für eine Zahl 1, 2 oder 3 steht,

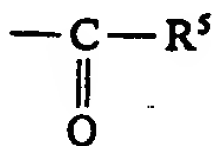
wobei jedoch für den Fall, daß R¹ und R³ für Wasserstoff stehen und R² für Nitro steht, R⁴ nicht gleichzeitig für einen Propionylrest steht.

55

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R¹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

R² für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor, Brom, Iod oder für einen Rest



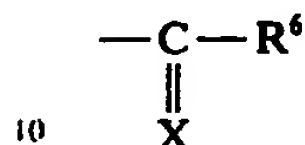
60

steht, wobei

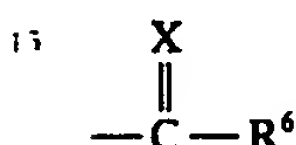
R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-, i-, s- oder t-Pentyl, Vinyl, Allyl, Propargyl, Butenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Trifluormethyl,

65

Trichlorethyl, Dichlorfluorethyl, Difluorchlorethyl, Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromomethyl, 2-Chlorpropyl, Heptafluor-n-propyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht, R³ für Wasserstoff, für einen Rest



oder für einen Rest $\text{---S(O)}_n\text{---R}^7$ steht, R⁴ für Wasserstoff, für einen Rest



oder für einen Rest $\text{---S(O)}_n\text{---R}^7$ steht, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht oder für den Fall, daß R³ für Trifluormethylcarbonyl, Pentafluorethylcarbonyl, Heptafluor-n-propylcarbonyl, Heptafluor-i-propylcarbonyl oder für einen Rest $\text{---SO}_2\text{---R}^7$ steht, auch für ein salzartig gebundenes Äquivalent eines Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Barium-, Kupfer-, Zink-, Mangan-, Zinn-, Eisen-, Cobalt- oder Nickelions steht, oder für ein gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder Phenyl substituiertes Ammoniumion steht, wobei

R⁶ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-, i-, s- oder t-Pentyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Vinyl, Allyl, Propargyl, Butenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonylmethyl, Methylsulfonylethyl, Ethylsulfonylmethyl, Ethylsulfonylethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfinylethyl, Ethylsulfinylmethyl, Ethylsulfinylethyl, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Trifluormethyl, Trichlorethyl, Dichlorfluorethyl, Difluorchlorethyl, Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromomethyl, 3-Chlorpropyl, Heptafluor-n-propyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht,

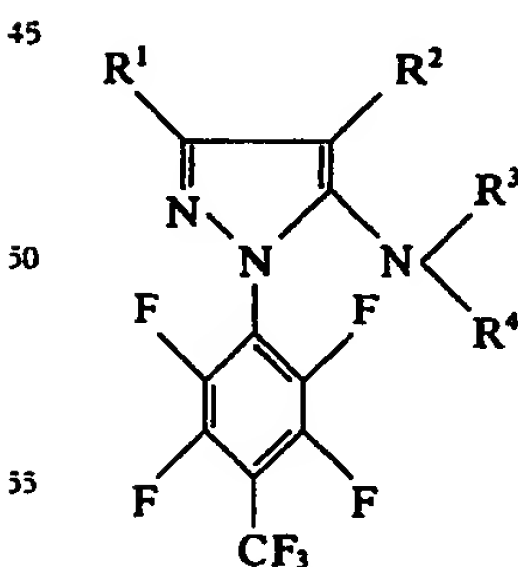
R⁷ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl oder für gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl steht,

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,





wobei jedoch für den Fall, daß R¹ und R³ für Wasserstoff stehen und R² für Nitro steht, R⁴ nicht gleichzeitig für einen Propionylrest steht.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) genannt:



(I)

Tabelle 1

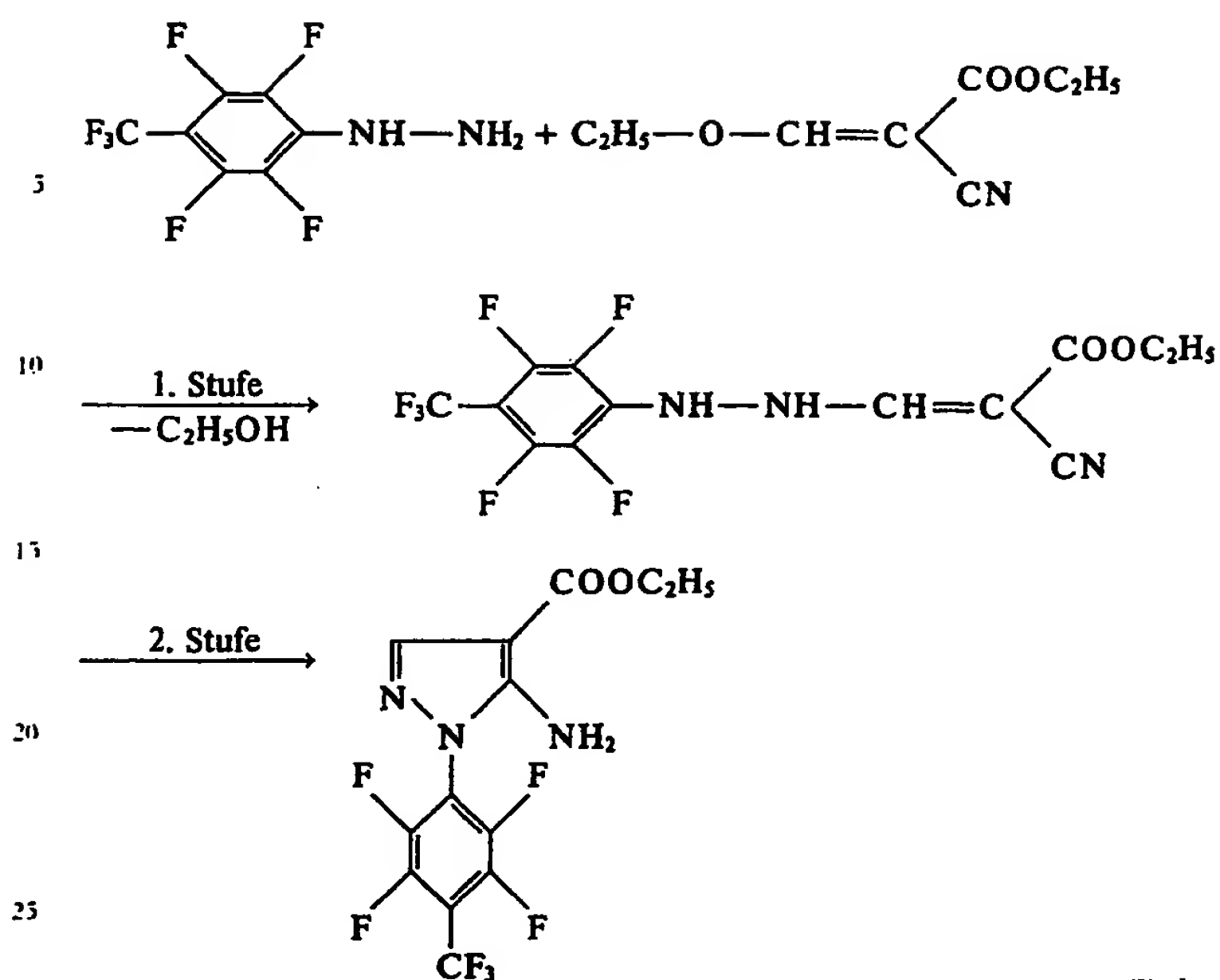
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	
H	NO ₂	H	C ₂ H ₅	5
H	NO ₂	H	—CO—O— 	10
H	NO ₂	—CO—O— 	—CO—O— 	
CH ₃	NO ₂	H	H	15
CH ₃	NO ₂	H	—COCH ₃	
H	NO ₂	H	—COOCH ₃	
H	NO ₂	H	—COCH ₂ Cl	20
H	NO ₂	H	—COCH ₂ —O—C ₂ H ₅	
H	Cl	H	—COC ₂ H ₅	
H	Br	H	—COC ₂ H ₅	25
H	Br	H	H	
H	Cl	H	H	
H	NO ₂	H	—CO— 	30
H	NO ₂	H	—COCH ₂ —SO ₂ CH ₃	
H	NO ₂	H	—COCH(CH ₃) ₂	35
H	NO ₂	H	—COH	
H	COH	H	—COCH ₃	
H	COH	H	—SO ₂ CH ₃	40
H	—CO—CH ₃	H	H	
H	NO	H	H	
H	Cl	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	45
H	NO	H	—C ₃ H ₇	
CH ₃	NO ₂	H	—C ₂ H ₅	

Verwendet man beispielsweise 2,3,5,6-Tetrafluor-4-trifluormethylphenyl-hydrazin und Ethoxymethylenmalonsäuremonoethylesternitril als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema darstellen:

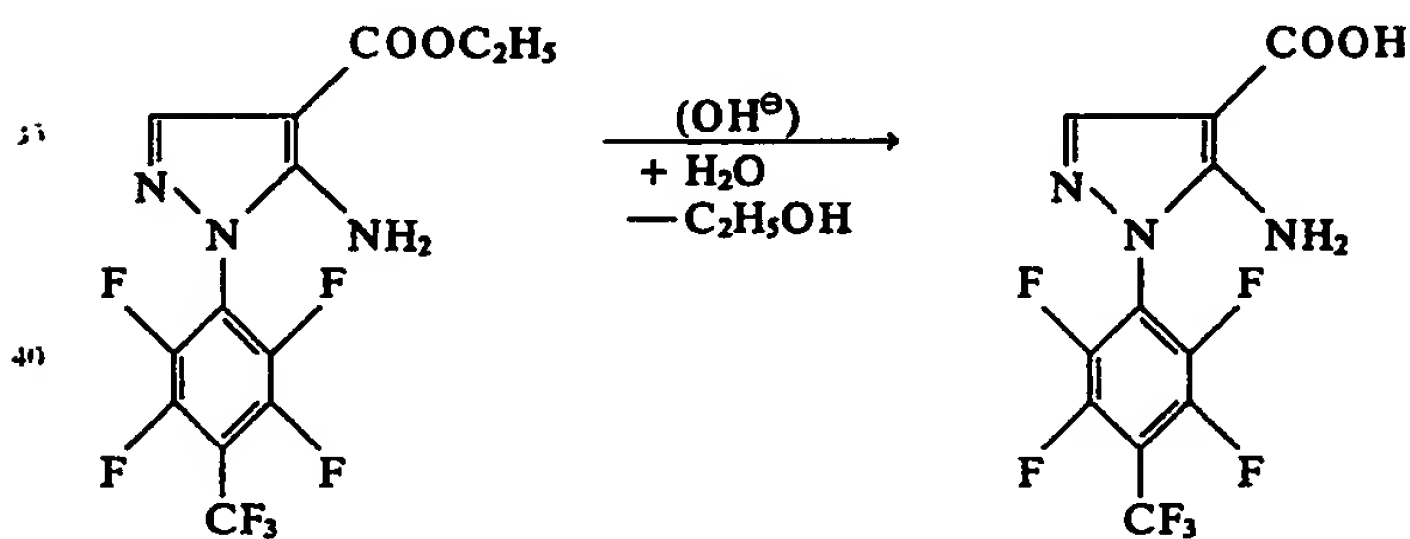
55

60

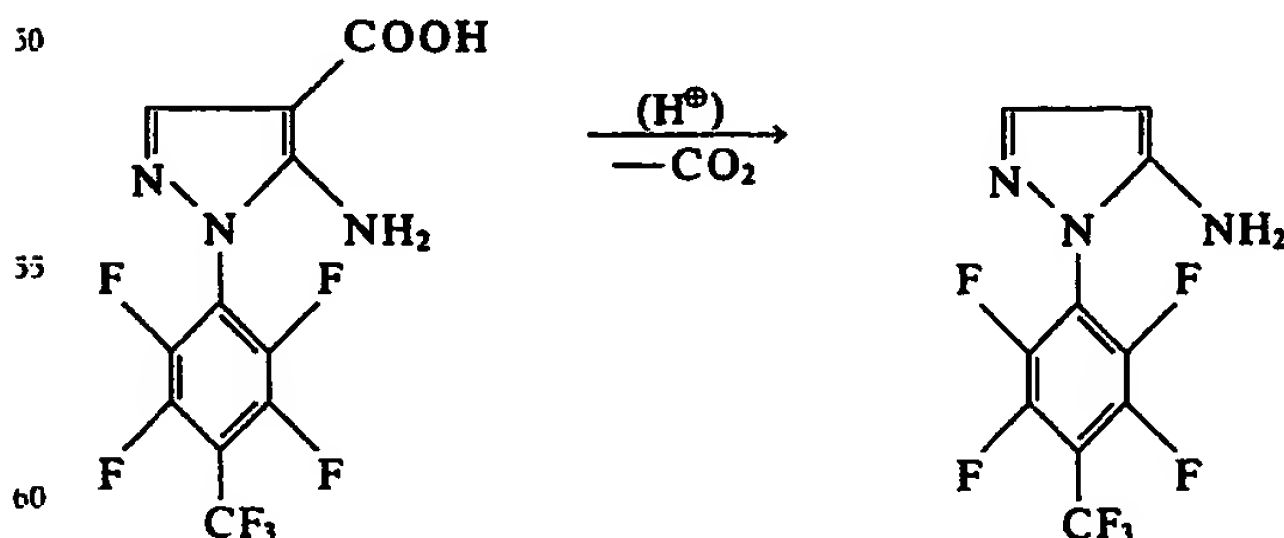
65



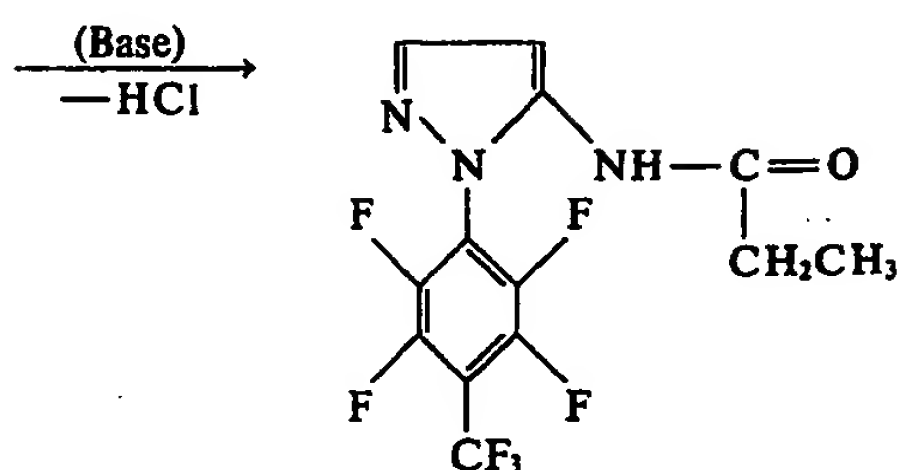
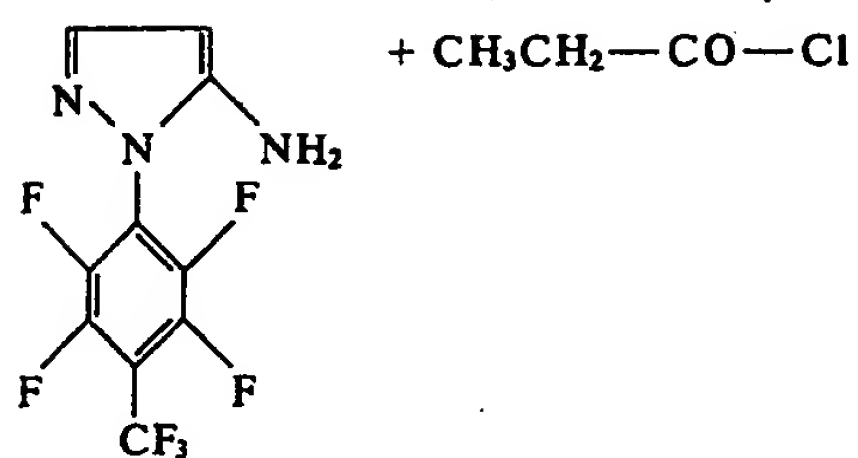
30 Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-ethoxycarbonyl-pyrazol als Ausgangsstoff, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema darstellen:



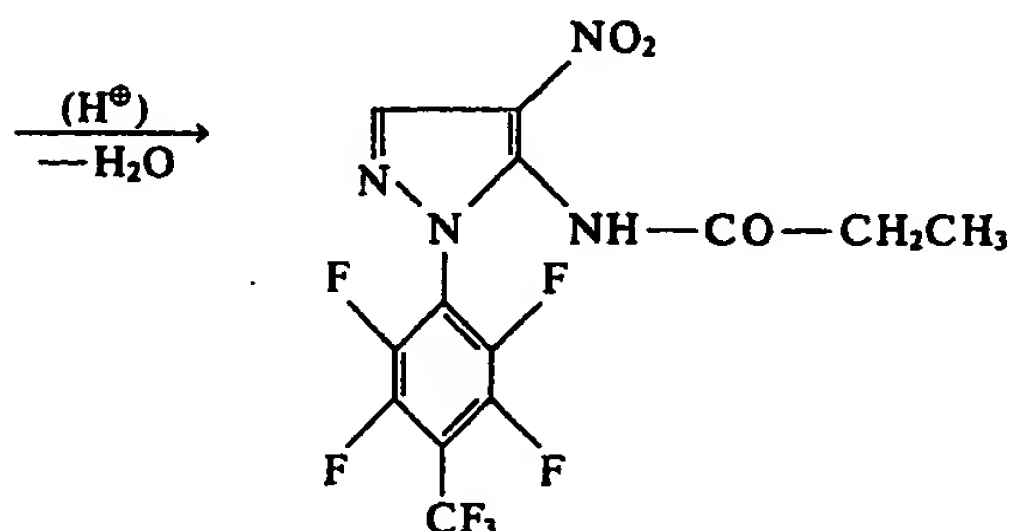
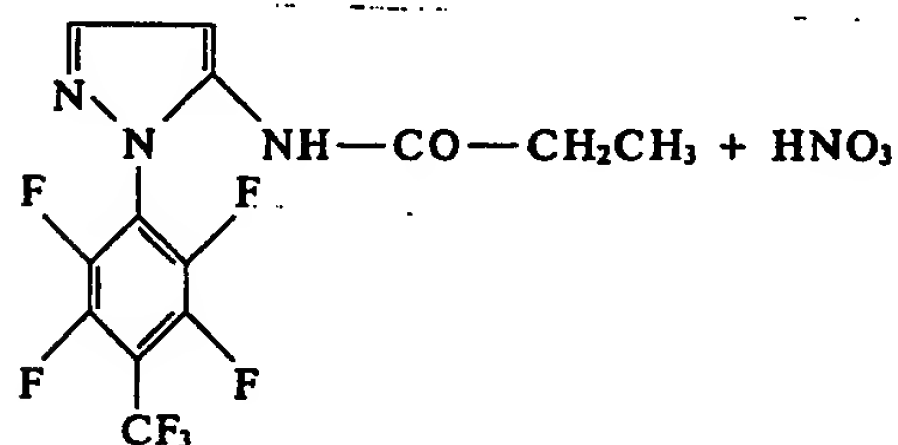
50 Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol-4-carbonsäure als Ausgangsstoff, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema darstellen:



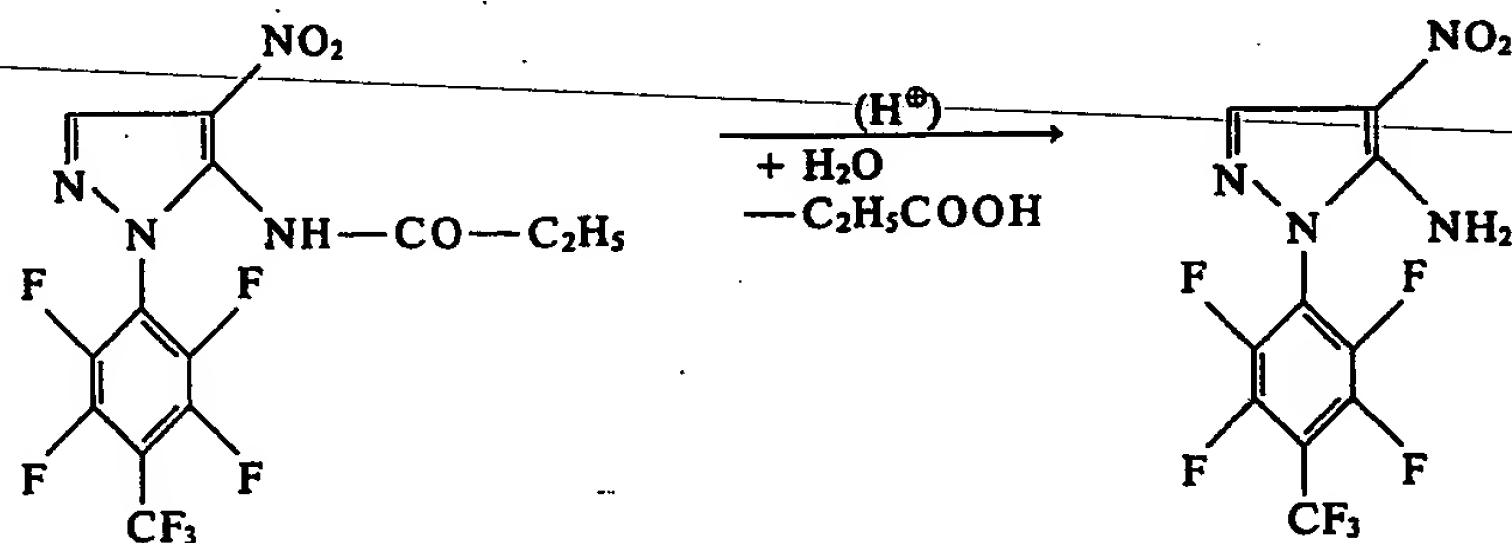
65 Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol und Propionylchlorid als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende Formelschema darstellen:



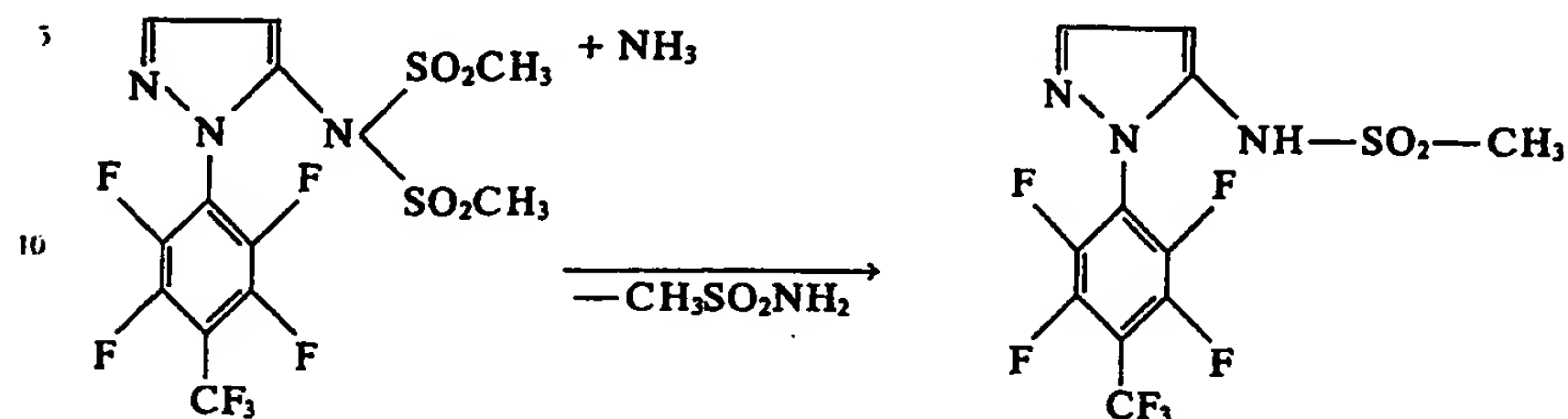
Verwendet man beispielsweise 1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-5-propionamido-pyrazol und Salpetersäure als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formelschema darstellen:



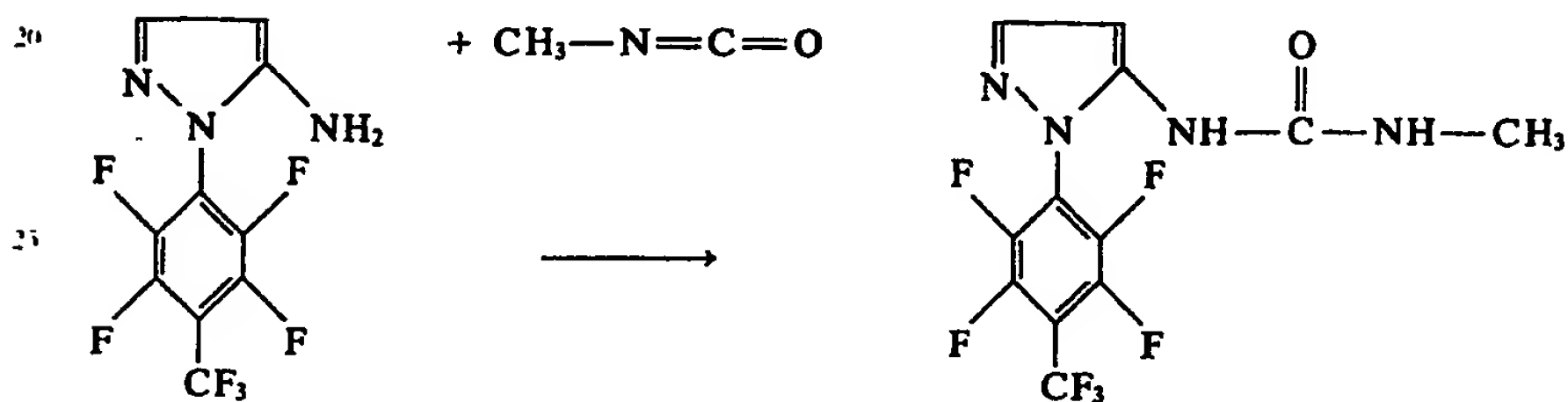
Verwendet man beispielsweise 1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-nitro-5-propionamido-pyrazol als Ausgangsstoff, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) durch das folgende Formelschema darstellen:



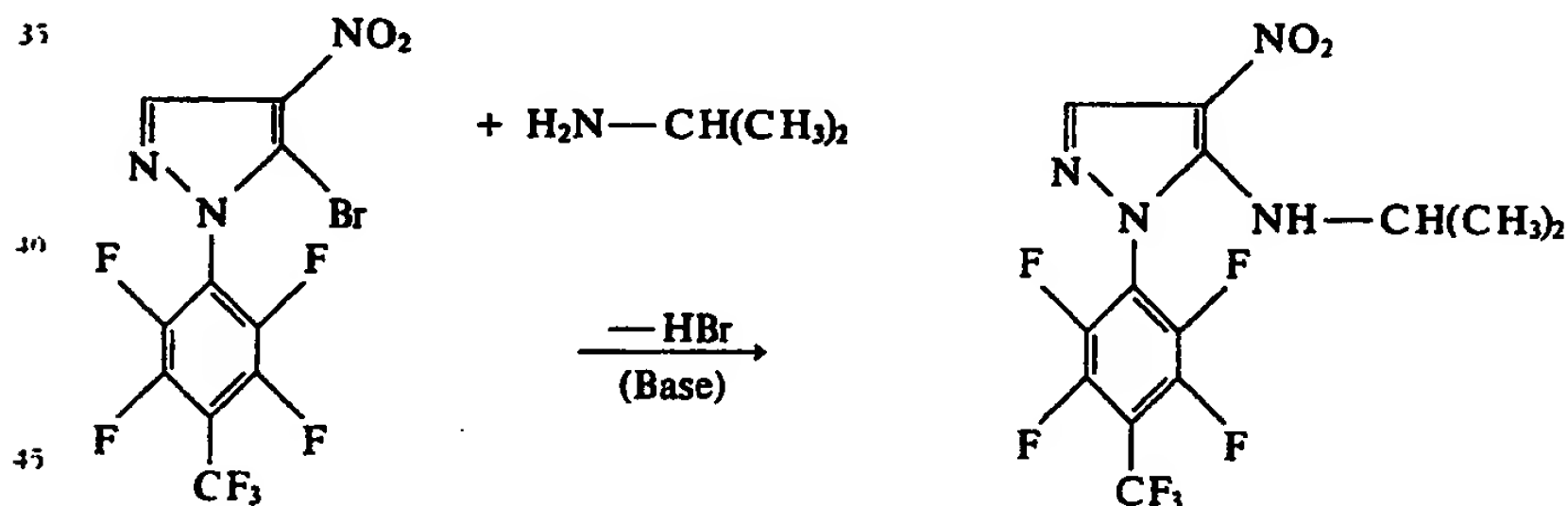
Verwendet man beispielsweise 5-[N,N-Bis(methansulfon)amido]-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol und Ammoniak als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) durch das folgende Formelschema darstellen:



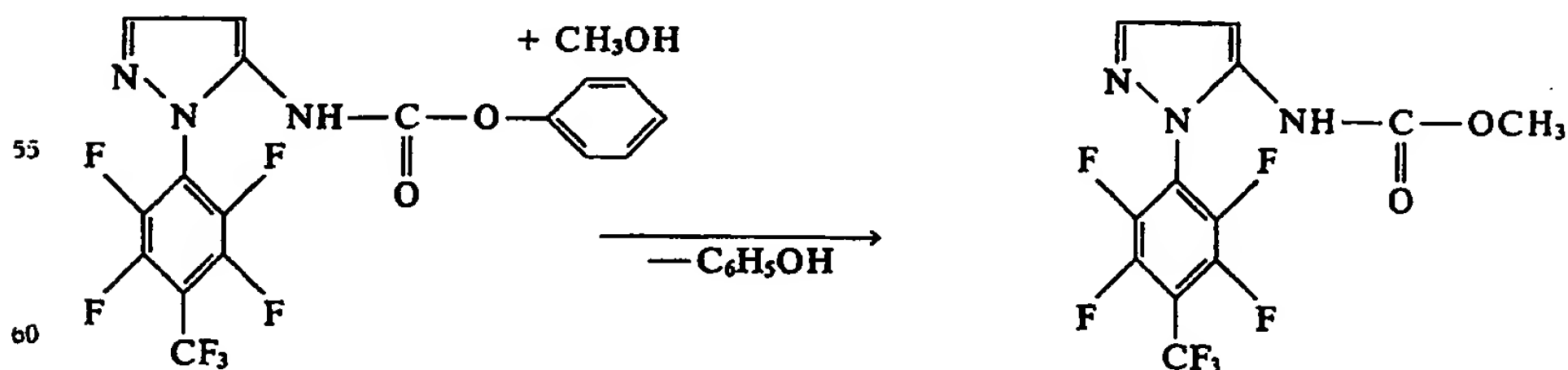
Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol und Methylisocyanat als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) durch folgendes Formelschema darstellen:



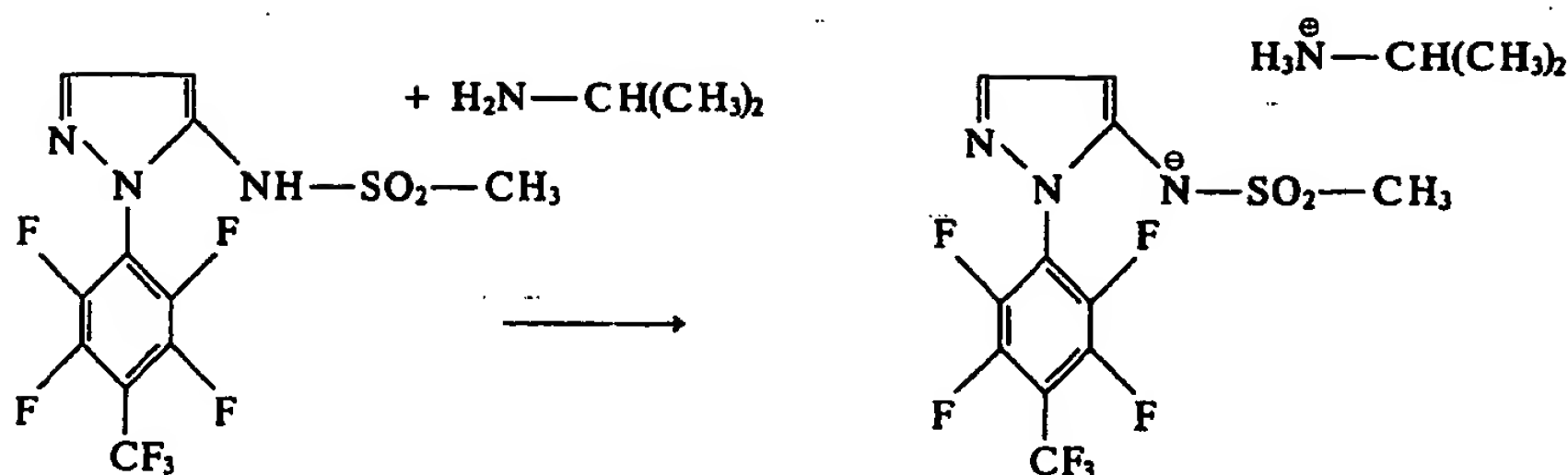
Verwendet man beispielsweise 5-Brom-4-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol und Isopropylamin als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) durch das folgende Formelschema darstellen:



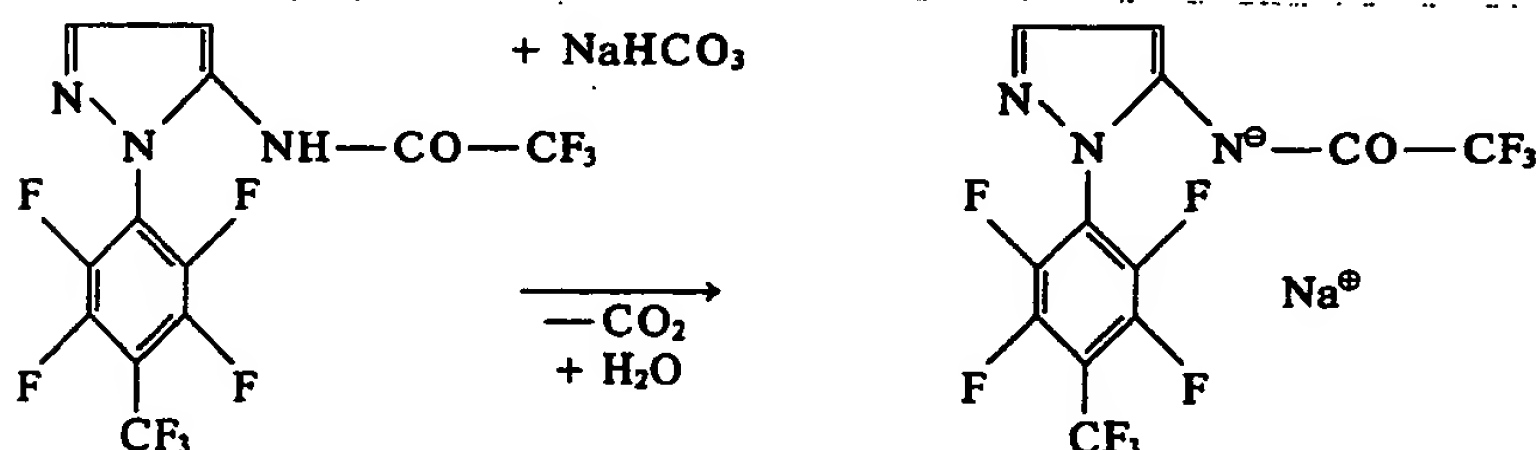
Verwendet man beispielsweise 5-Phenoxycarbonylamino-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol und Methanol als Ausgangsstoffe, so läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren (k) durch das folgende Formelschema darstellen:



Verwendet man beispielsweise 1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-5-methansulfonamido-pyrazol und Isopropylamin als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (l) durch das folgende Formelschema darstellen:



Verwendet man beispielsweise 1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluoracetamido-pyrazol und Natriumhydrogencarbonat als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (m) durch das folgende Formelschema darstellen:



Das zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoff benötigte 2,3,5,6-Tetrafluor-4-trifluormethylphenylhydrazin ist durch die Formel (II) definiert und bekannt (vergl. J. Chem. Soc. 1962, 1801, British UK Pat. Appl. GB 21 23 420 sowie PCT Int. Appl. WO 82/331).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Acrylnitril-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) stehen R^1 und R^2 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für R^1 und R^2 genannt wurden. A steht vorzugsweise für Chlor, Brom, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Dimethylamino.

Die Acrylnitril-Derivate der Formel (III) sind bekannt (vgl. DE-OS 31 29 429, DE-OS 32 06 878, EP 34 945; J. Chem. Soc. D. 1255; 1970, Can. J. Chem. 48. 2104–2109 (1970); J. Heterocyclic Chem. 19, 1267–1273 (1982); Can. J. Chem. 51, 1239–1244 (1973) oder können nach bekannten Verfahren in einfacher analoger Weise erhalten werden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten 4-Alkoxycarbonyl-5-amino-pyrazole sind durch die Formel (Ir) allgemein definiert. In der Formel (Ir) steht R^1 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diesen Substituenten genannt wurden. R^8 steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die 4-Alkoxycarbonyl-5-amino-pyrazole der Formel (Ir) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate sind durch die Formel (Ib) allgemein definiert. In dieser Formel (Ib) steht R^1 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diesen Substituenten genannt wurden.

Die 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ib) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (b).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-phenyl-pyrazole sind durch die Formel (Is) allgemein definiert. In dieser Formel (Is) stehen R^1 , R^2 und R^3 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der Formel (Is) sind erfindungsgemäße Verbindungen.

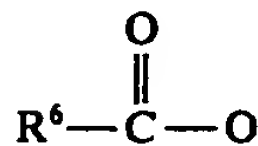
5-Amino-1-phenyl-pyrazole der Formel (Is), bei welchen R^3 für Wasserstoff steht, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (e) oder (f). 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der Formel (Is), in welchen R^3 verschieden von Wasserstoff ist, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (e), (f), (g) oder (h).

Außerdem können 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der Formel (Id), welche beispielsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (d- α) hergestellt werden, im erfindungsgemäßen Verfahren (d- γ) als Ausgangsstoffe eingesetzt werden.

Setzt man die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d- α), (d- β) oder (d- γ) erhaltenen mono-alkylierten, -acylierten, -sulfonylierten, -sulfinylierten oder -sulfonierten Verbindungen erneut nach einem dieser Verfahren um, erhält man die entsprechenden disubstituierten Verbindungen.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) weiterhin benötigten Verbindungen sind durch die Formel (V), (Va) und (Vb) allgemein definiert. In den Formeln (V), (Va) und (Vb) stehen R^{8-1} vorzugsweise für

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R^6 , R^7 , X und n vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden, A^1 steht vorzugsweise für Chlor oder Brom oder für einen Rest



- 10 A^2 steht bevorzugt für Chlor oder Brom und A^3 steht bevorzugt für Chlor, Brom, Jod, p-Toluolsulfonyloxy oder Methoxysulfonyloxy.

Die Verbindungen der Formeln (V), (Va) und (Vb) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

- 15 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-phenyl-pyrazole sind durch die Formel (It) allgemein definiert. In dieser Formel (It) stehen R^1 , R^3 und R^4 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der Formel (It) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (c), (d), (g), (i) oder (k).

- 20 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten elektrophilen Agenzien sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) steht R^{2-1} vorzugsweise für Chlor, Brom, Nitroso, Nitro, für Formyl, Alkanoyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Benzoyl, wobei als Substituenten in Frage kommen: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, 25 Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Methoxy, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschieden Halogenatomen, insbesondere Trifluormethyl.

- 30 A^4 steht vorzugsweise für Halogen, insbesondere für Chlor oder Brom, für Hydroxy, für Alkyl- oder Arylsulfonyloxy, für Alkanoyloxy oder Aroyloxy. Weiterhin verwendbare elektrophile Reagenzien sind Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid/Dimethylformamid, Nitriersäure und andere üblicherweise zu elektrophilen Substitutionen verwendbare Stoffe.

Die elektrophilen Agenzien der Formel (VI) sind ebenso wie die weiteren üblichen elektrophilen Reagenzien allgemein bekannte Verbindungen.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Acylamino-1-phenyl-pyrazole sind durch die Formel (Iu) allgemein definiert.

- 35 In dieser Formel (Iu) stehen R^1 und R^6 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

- 40 R^{2-2} steht vorzugsweise für Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor, Brom oder Iod, R^{4-2} steht vorzugsweise für Wasserstoff oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die 5-Acylamino-1-phenyl-pyrazole der Formel (Iu) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d) oder (e).

- 45 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Bis-sulfonylamino-pyrazole sind durch die Formel (Iv) allgemein definiert. In dieser Formel (Iv) stehen R^1 und R^7 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die 5-Bis-sulfonylamino-pyrazole der Formel (Iv) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (d).

- 50 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-phenyl-pyrazole sind durch die Formel (Is) allgemein definiert.

In dieser Formel (Is) stehen R^1 , R^2 und R^3 vorzugsweise für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

- 55 Die 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der Formel (Is) sind erfindungsgemäße Verbindungen. Verbindungen der Formel (Is), bei welchen R^3 für Wasserstoff steht, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (e) oder (f).

Verbindungen der Formel (Is), in welchen R^3 verschieden von Wasserstoff ist, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d), (e), (f), (g) oder (h).

- 60 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Iso(thio) cyanate sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) steht X für Sauerstoff oder Schwefel und R^{4-3} steht, vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen. R^{4-3} steht insbesondere für Methyl, Ethyl oder für gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl.

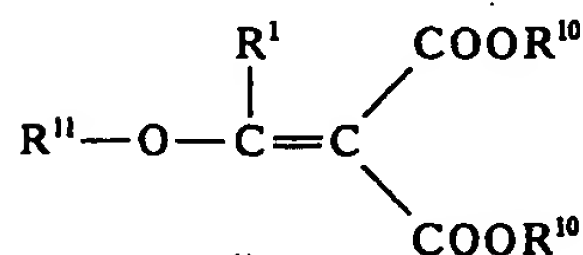
Die Iso(thio)cyanate der Formel (VII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Halogenpyr-

azole sind durch die Formel (VIII), allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) stehen R^1 und R^2 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden, Y steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIII) sind noch nicht bekannt. Sie sind jedoch größtenteils Gegenstand der eigenen vorgängigen noch nicht veröffentlichten Patentanmeldungen DE-P 35 01 323 vom 17.01.1985 und DE-P 35 20 329 vom 07.06.1985.

Man erhält sie beispielsweise, wenn man Alkoxymethylenmalonester der Formel (XII),

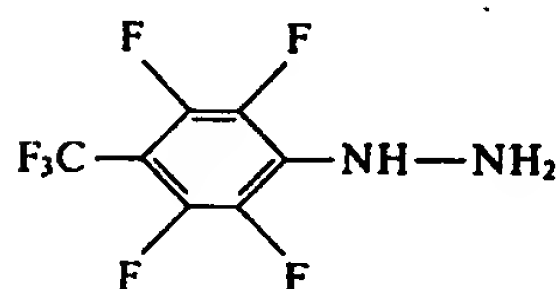


(XII)

in welcher

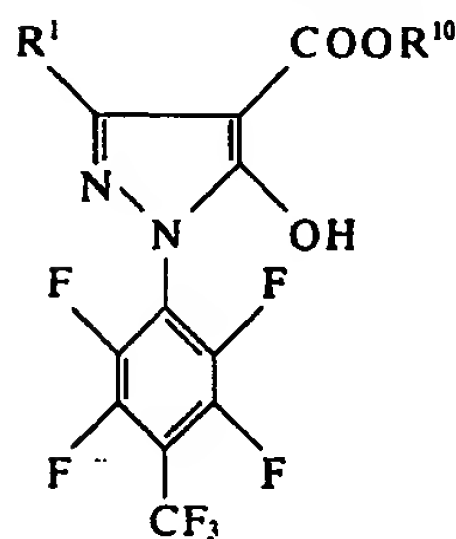
R^1 die oben angegebenen Bedeutung hat und

R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander jeweils für Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl stehen, mit 2,3,5,6-Tetrafluor-4-trifluormethylphenyl-hydrazinen der Formel (II)



(II)

zunächst in einer ersten Stufe gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Methanol oder Ethanol bei Temperaturen zwischen $+10^\circ\text{C}$ und $+80^\circ\text{C}$ umgesetzt, und die so erhältlichen Pyrazolcarbonsäureester der Formel (XIII)

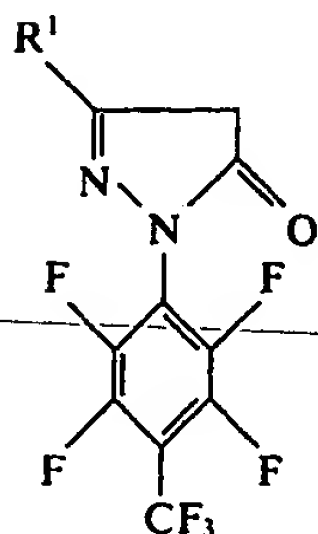


(XIII)

in welcher

R^1 und R^{10} die oben angegebene Bedeutung haben,

in einer 2. Stufe gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Methanol und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base wie beispielsweise Natriumhydroxid bei Temperaturen zwischen $+30^\circ\text{C}$ und $+70^\circ\text{C}$ decarboxyliert zu Pyrazolinonen der Formel (XIV),

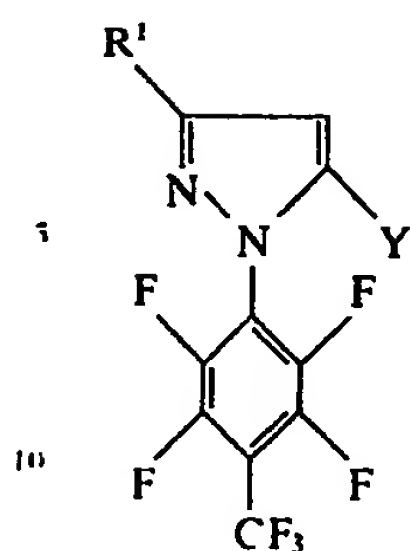


(XIV)

in welcher

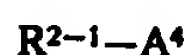
R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

und diese in einer 3. Stufe mit Halogenierungsmitteln, wie beispielsweise Phosphoroxychlorid oder Phosphoroxybromid, nach üblichen bekannten Verfahren (vgl. z. B. Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 35 (1895) oder Liebigs Ann. Chem. 373, 129 (1910) umgesetzt, und gegebenenfalls in einer 4. Stufe die so erhältlichen 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIIIa),



(VIIIa)

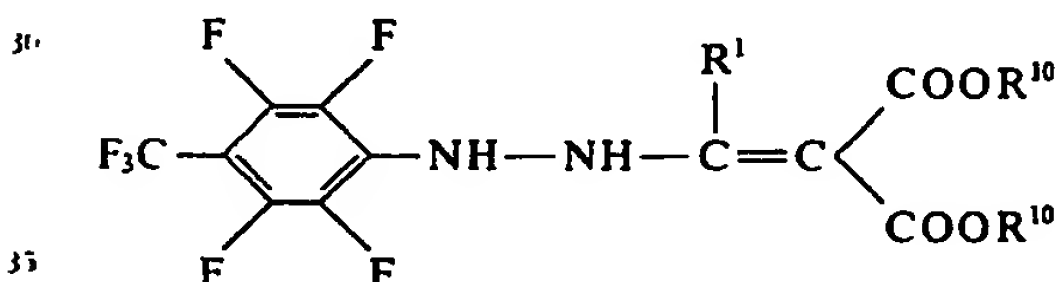
in welcher
 15 R¹ und Y die oben angegebene Bedeutung haben,
 in allgemein üblicher Art und Weise mit elektrophilen Agenzien der Formel (VI)



(VI)

in welcher
 20 R²-¹ für Halogen, Nitro, Formyl, Alkanoyl oder Aroyl steht und
 A⁴ für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,
 oder mit anderen üblichen elektrophilen Reagenzien gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels,
 wie beispielsweise Eisessig, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder Reaktionshilfsmittels, wie
 25 beispielsweise Acetanhydrid, in Analogie zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) in 4-Stellung
 substituiert.

Die bei der Umsetzung von Alkoxymethylenmalonestern der Formel (XII) mit 2,3,5,6-Tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl-hydrazin der Formel (II) auftretenden Zwischenprodukte der Formel (XIIa),



(XIIa)

in welcher
 R¹ und R¹⁰ die oben angegebene Bedeutung haben,
 können gegebenenfalls auch isoliert und in einer separaten Reaktionsstufe cyclisiert werden.

Die Cyclisierung zu den Pyrazolcarbonsäureestern der Formel (XIII) und deren anschließende Decarboxylierung können gegebenenfalls in einer Reaktionsstufe als "Eintopfverfahren" durchgeführt werden (vgl. z. B. Liebigs Ann. Chem. 373, 142 (1910)).

Die Alkoxymethylenmalonester der Formel (XII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Amine sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel (IX) steht R⁴-⁴ vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl, R³-¹ steht vorzugsweise für Wasserstoff oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl.

Die Amine der Formel (IX) sind ebenfalls allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) als Ausgangsstoffe benötigten (Bis)Carbamate sind durch die Formel (Iw) allgemein definiert. In dieser Formel (Iw) stehen R¹ und R² vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden, R³-² steht für einen Rest -CO-O-Ar oder für Wasserstoff, wobei Ar vorzugsweise für Phenyl steht.

Die (Bis)Carbamate der Formel (Iw) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d) oder (e).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In dieser Formel (X) steht R⁶-¹ vorzugsweise für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für jeweils einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl der Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl, R⁶-¹ steht insbesondere für Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Phenylthio oder Dimethylamino.

Die Verbindungen der Formel (X) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Sulfonamido-

pyrazole sind durch die Formel (Ix) allgemein definiert. In dieser Formel (Ix) stehen R¹, R² und R⁷ vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden. Die 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (Ix) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d), (e) und (g).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (m) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Perfluoracylamido-pyrazole sind durch die Formel (Iy) allgemein definiert. In dieser Formel (Iy) stehen R¹, R² und m vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die 5-Perfluoracylamido-pyrazole der Formel (Iy) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e).

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (l) und (m) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Salze sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. Vorzugsweise verwendet man Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Übergangsmetallhydroxide, -oxide, -carbonate, -hydrogencarbonate oder leicht lösliche -chloride, -sulfate, -phosphate oder -nitrate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium-, Calciumhydroxid, -carbonat oder -hydrogencarbonat, Calciumchlorid, Bariumchlorid, Kupfersulfat, Nickelchlorid oder Cobaltnitrat oder Alkylamine, wie Triethylamin, Isopropylamin, Diisopropylamin, Butylamin.

Die Salze der Formel (XI) sind allgemein bekannte Verbindungen.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (a) kommen sowohl für die 1. als auch für die 2. Reaktionsstufe inerte organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Ethylenglykol oder Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether.

Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung der 1. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) kommen organische oder anorganische Säuren in Frage. Vorzugsweise verwendet man Schwefelsäure oder Essigsäure, gegebenenfalls auch in Gegenwart einer Puffersubstanz, wie beispielsweise Natriumacetat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der 1. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) in gewissen Bereichen variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -30°C und +50°C, vorzugsweise zwischen -20°C und +20°C.

Als Säurebindemittel zur Durchführung der 2. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallcarbonate oder Hydrogencarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) kann auch direkt in einem Reaktionsschritt ohne Isolierung der Zwischenprodukte der Formel (IV) durchgeführt werden.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der 2. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) ebenso wie bei der einstufigen Reaktionsführung in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 200°C, vorzugsweise zwischen +50°C und +150°C.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (a) setzt man sowohl bei der einstufigen als auch bei der zweistufigen Reaktionsführung pro Mol 2,3,5,6-Tetrafluor-4-trifluormethylphenyl-hydrazin der Formel (II) im allgemeinen 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol an Acrylnitril-Derivat der Formel (III) und im Fall des zweistufigen Verfahrens gegebenenfalls in der 1. Stufe 1,0 bis 10,0 Mol an Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in der 2. Stufe 1,0 bis 10,0 Mol an Säurebindemittel ein.

Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ia) erfolgt nach üblichen Verfahren, beispielsweise durch Entfernen des organischen Verdünnungsmittels, Ausfällen des Reaktionsproduktes in Wasser, Absaugen und Trocknen des so erhaltenen Produktes.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (b) kommen anorganische oder organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man polare Lösungsmittel, insbesondere Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser.

Als Katalysatoren zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (b) kommen alle üblicherweise für derartige Esterverseifungen verwendbaren Katalysatoren in Frage. Vorzugsweise verwendet man Basen, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Natriumalkoholat oder Natriumcarbonat oder Säuren, wie beispielsweise Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure.

Die Reaktionstemperatur können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50°C und 100°C.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (b) setzt man pro Mol an 4-Alkoxycarbonyl-5-amino-pyrazol der Formel (Ir) im allgemeinen 1,0 bis 15,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,5 Mol an saurem oder basischem Katalysator ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Reaktionstemperatur. Die Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte der Formel (Ib) erfolgt nach üblichen Verfahren.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (c) kommen ebenfalls anorganische oder organische, vorzugsweise polare Lösungsmittel in Frage.

Insbesondere sind Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser geeignet.

Als Katalysatoren zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (c) kommen vorzugsweise Säuren, insbesondere anorganische Mineralsäuren wie Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure in Frage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen +50°C und +200°C, vorzugsweise zwischen +70°C und +130°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man pro Mol an 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-Derivat der Formel (Ib) im allgemeinen 1,0 bis 30,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol an Katalysatorsäure

ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Temperatur. Die Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte der Formel (Ic) erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren.

Bei Verwendung eines sauren Katalysators ist es auch möglich die erfindungsgemäßen Verfahren (b) (Esterverseifung) und (c) (Decarboxylierung) in einem Reaktionsschritt als Eintopfverfahren durchzuführen. Auch in diesem Fall erfolgt die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte nach allgemein üblichen Methoden (vergl. auch Herstellungsbeispiele).

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) kommen als Verdünnungsmittel inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man aliphatische, cyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether oder -dimethylether, Ketone, wie Aceton, Butanon, Methylisopropylketon oder Methylisobutylketon, Ester, wie Essigsäureethylester, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid. Verwendet man Verbindungen der Formeln (V), (Va) oder (Vb) in flüssiger Form, so ist es auch möglich, diese in entsprechendem Überschuß als Verdünnungsmittel einzusetzen.

Als Säurebindemittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20°C und $+150^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und $+100^{\circ}\text{C}$.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (d) setzt man pro Mol 5-Amino-1-phenyl-pyrazol der Formel (Is) im allgemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol an Verbindung der Formel (V), (Va), bzw. (Vb) und gegebenenfalls 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol an Säurebindemittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Id) erfolgt in allgemein üblicher Art und Weise.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) kommen alle üblicherweise für derartige elektrophile Substituenten verwendbaren Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man die als Reagenzien in Frage kommenden Säuren oder Gemische, wie beispielsweise Schwefelsäure, Salpetersäure, Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid/Dimethylformamid oder Nitriersäure, gleichzeitig als Verdünnungsmittel. Es kommen gegebenenfalls auch inerte organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Eisessig oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, als Verdünnungsmittel in Frage.

Als Katalysatoren oder Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (e) kommen ebenfalls die für derartige Reaktionen üblichen Katalysatoren in Frage; vorzugsweise verwendet man saure Katalysatoren wie beispielsweise Schwefelsäure, Eisen-III-chlorid oder andere Lewis-Säuren oder Acetanhydrid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -50°C und $+200^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen -20°C und $+150^{\circ}\text{C}$.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (e) setzt man pro Mol 5-Amino-1-phenyl-pyrazol der Formel (It), im allgemeinen 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Mol an elektrophilem Agens der Formel (VI) und gegebenenfalls 0,1 bis 10 Mol an Katalysator oder Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ie) erfolgt in allgemein üblicher Art und Weise.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) kommen anorganische oder organische polare Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser.

Als Katalysatoren zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (f) kommen vorzugsweise Säuren, insbesondere Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure in Frage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (f) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen $+20^{\circ}\text{C}$ und $+150^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen $+50^{\circ}\text{C}$ und $+120^{\circ}\text{C}$.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (f) setzt man pro Mol 5-Acylamino-1-phenyl-pyrazol der Formel (Iu) im allgemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 10,0 Mol an Katalysatorsäure ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Reaktionstemperatur. Die Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte der Formel (If) erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) kommen polare organische Lösungsmittel oder deren Gemische mit Wasser in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol oder deren Gemische mit Wasser.

Als basische Reaktionsteilnehmer bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Amine oder Ammoniaklösungen oder Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate, wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 80°C , vorzugsweise zwischen

20° und 80° C, vorzugsweise zwischen 20° C und 40° C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) setzt man pro Mol 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazol der Formel (Iv) im allgemeinen 1,0 bis 30,0 Mol vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol an Base ein.

Die Reaktionsmischung wird in einem geeigneten Verdünnungsmittel so lange gerührt (30 Minuten bis 20 Stunden) bis bei chromatographischer Kontrolle kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der Formel (Ig) erfolgt nach üblichen Methoden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) kommen als Verdünnungsmittel inerte organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man die bei Verfahren (d) genannten Verdünnungsmittel. Verwendet man die Verbindungen der Formel (VII) in flüssiger Form, so ist es auch möglich, diese in entsprechendem Überschuß als Verdünnungsmittel einzusetzen.

Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) kommen tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU), in Frage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (h) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20° C und +150° C, vorzugsweise zwischen 0° C und +100° C.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (h) setzt man pro Mol 5-Amino-1-phenyl-pyrazol der Formel (Is) im allgemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol an Verbindung der Formel (VII) und gegebenenfalls 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ih) erfolgt in allgemein üblicher Art und Weise.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) kommen inerte organische Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (i) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säurebindemittels durchgeführt werden.

Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Es ist jedoch auch möglich, einen entsprechenden Überschuß an dem als Reaktionspartner eingesetzten Amin der Formel (IX) gleichzeitig als Säurebindemittel zu verwenden.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20° C und +200° C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0° C und +150° C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) setzt man pro Mol an 5-Halogen-pyrazol der Formel (VIII) im allgemeinen 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Mol an Amin der Formel (IX) ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ii) erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (k) kommen inerte organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man aliphatische, oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, Ether, wie Diethylether oder Diisopropylether, Ethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketone, wie Aceton oder Butanon, Methylisopropylketon oder Methylisobutylketon, Ester, wie Essigsäureethylester, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, oder Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol.

Es ist jedoch auch möglich, die als Reaktionskomponenten verwendeten Verbindungen der Formel (X) in entsprechendem Überschuß gleichzeitig als Verdünnungsmittel einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (k) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Katalysators durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Vorzugsweise verwendet man die bei Verfahren (i) genannten Basen.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (k) ebenfalls in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0° C und +200° C, vorzugsweise zwischen +20° C und +150° C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) setzt man pro Mol (Bis)Carbamat der Formel (Iw) im allgemeinen 1 bis 20 Mol, vorzugsweise 1 bis 10 Mol der Verbindung der Formel (X) und gegebenenfalls 0,1 bis 2 Mol, vorzugsweise 0,1 bis 1 Mol Katalysator ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Temperatur. Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ik) erfolgt nach üblichen Verfahren.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (l) und (m) kommen polare organische Lösungsmittel, Wasser oder wäßrige Gemische, in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Propanol, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die Reaktionsstemperaturen können bei der Durchführung der Herstellungsverfahren (l) und (m) ebenfalls in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und +80°C, vorzugsweise zwischen +20°C und +40°C.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (l) und (m) setzt man pro Mol 5-Amido-pyrazol der Formel (Ix) oder (Iy) im allgemeinen 1,0 bis 10 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Mol an Salz der Formel (XI) oder an Amin ein.

Zur Herstellung der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze setzt man eine Verbindung der Formel (Ix) oder (Iy) in wässriger Lösung oder einem organischen Lösungsmittel, wie Aceton, Methanol, Ethanol oder Dimethylformamid, mit Natrium-, Kalium- oder Ammoniumhydroxid oder einem Amin um und isoliert die Salze durch Abfiltrieren oder durch Eindampfen der Lösung und reinigt sie gegebenenfalls durch Umkristallisieren.

Die Calcium-, Barium-, Magnesium-, Mangan-, Kupfer-, Nickel-, Zinn-, Eisen- oder Cobaltsalze werden hergestellt aus den Natriumsalzen durch Behandeln mit einem entsprechenden anorganischen Metallsalz, z. B. Calciumchlorid, Bariumchlorid, Kupfersulfat, Nickelchlorid oder Cobaltnitrit. Die Calciumsalze können auch hergestellt werden durch Behandeln einer Verbindung der Formel (Ix) oder (Iy) mit Calciumhydroxid.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defolianten, Desiccanten, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z. B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen:

Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

Dikotyle Kulturen der Gattungen:

Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotina, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen:

Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen:

Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z. B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z. B. Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur selektiven Bekämpfung dikotyler Unkräuter in monokotylen und dikotylen Kulturen wie beispielsweise Weizen oder Sojabohnen einsetzen.

Auch die Vorprodukte der Formel (VIII) besitzen eine hohe herbizide Wirksamkeit.

Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine blattinsektizide Wirkung.

Darüberhinaus greifen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in den Metabolismus der Pflanzen ein und können deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt werden.

Für die Wirkungsweise von Pflanzenwachstumsregulatoren gilt nach der bisherigen Erfahrung, daß ein Wirkstoff auch mehrere verschiedenartige Wirkungen auf Pflanzen ausüben kann. Die Wirkungen der Stoffe hängen im wesentlichen ab von dem Zeitpunkt der Anwendung bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze sowie von den auf die Pflanzen oder ihre Umgebung ausgebrachten Wirkstoffmengen und von der Art der Applikation. In jedem Fall sollen Wachstumsregulatoren die Kulturpflanzen in bestimmter gewünschter Weise beeinflussen.

Pflanzenwuchsregulierende Stoffe können zum Beispiel zur Hemmung des vegetativen Wachstums der Pflanzen eingesetzt werden. Eine derartige Wuchshemmung ist unter anderem bei Gräsern von wirtschaftlichem Interesse, denn dadurch kann die Häufigkeit der Grasschnitte in Ziergärten, Park- und Sportanlagen, an Straßenrändern, auf Flughäfen oder in Obstanlagen reduziert werden. Von Bedeutung ist auch die Hemmung des Wuchses von krautigen und holzigen Pflanzen an Straßenrändern und in der Nähe von Pipelines oder Überlandleitungen oder ganz allgemein in Bereichen, in denen ein starker Zuwachs der Pflanzen unerwünscht ist.

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums von Getreide. Hierdurch wird die Gefahr des Umknickens ("Lagerns") der Pflanzen vor der Ernte verringert oder vollkommen beseitigt. Außerdem können Wachstumsregulatoren bei Getreide eine Halmverstärkung hervorrufen, die ebenfalls dem Lagern entgegenwirkt. Die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Halmverkürzung und Halmverstärkung erlaubt es, höhere Düngermengen auszubringen, um den Ertrag zu steigern, ohne daß die Gefahr besteht, daß das Getreide lagert.

Eine Hemmung des vegetativen Wachstums ermöglicht bei vielen Kulturpflanzen eine dichtere Anpflanzung, so daß Mehrerträge bezogen auf die Bodenfläche erzielt werden können. Ein Vorteil der so erzielten kleineren Pflanzen ist auch, daß die Kultur leichter bearbeitet und beerntet werden kann.

Eine Hemmung des vegetativen Wachstums der Pflanzen kann auch dadurch zu Ertragssteigerungen führen, daß die Nährstoffe und Assimilate in stärkerem Maße der Blüten- und Fruchtbildung zugute kommen als den vegetativen Pflanzenteilen.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich häufig auch eine Förderung des vegetativen Wachstums erzielen. Dies ist von großem Nutzen, wenn die vegetativen Pflanzenteile geerntet werden. Eine Förderung des vegetativen Wachstums kann aber auch gleichzeitig zu einer Förderung des generativen Wachstums führen, dadurch daß mehr Assimilate gebildet werden, so daß mehr oder größere Früchte entstehen.

Ertragssteigerungen können in manchen Fällen durch einen Eingriff in den pflanzlichen Stoffwechsel erreicht werden, ohne daß sich Änderungen des vegetativen Wachstums bemerkbar machen. Ferner kann mit Wachstumsregulatoren eine Veränderung der Zusammensetzung der Pflanzen erreicht werden, was wiederum zu einer Qualitätsverbesserung der Ernteprodukte führen kann. So ist es beispielsweise möglich, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr, Ananas sowie in Zitrusfrüchten zu erhöhen oder den Proteingehalt in Soja oder Getreide zu steigern. Auch ist es beispielsweise möglich, den Abbau erwünschter Inhaltsstoffe, wie z. B. Zucker in Zuckerrüben oder Zuckerrohr, mit Wachstumsregulatoren vor oder nach der Ernte zu hemmen. Außerdem läßt sich die Produktion oder der Abfluß von sekundären Pflanzeninhaltsstoffen positiv beeinflussen. Als Beispiel sei die Stimulierung des Latexflusses bei Gummibäumen genannt.

Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann es zur Ausbildung parthenokarper Früchte kommen. Ferner kann das Geschlecht der Blüten beeinflusst werden. Auch kann eine Sterilität des Pollens erzeugt werden, was bei der Züchtung und Herstellung von Hybridsaatgut eine große Bedeutung hat.

Durch den Einsatz von Wachstumsregulatoren läßt sich die Verzweigung der Pflanzen steuern. Einerseits kann durch Brechen der Apikaldominanz die Entwicklung von Seitentrieben gefördert werden, was besonders im Zierpflanzenbau auch in Verbindung mit einer Wuchshemmung sehr erwünscht sein kann. Andererseits ist es aber auch möglich, das Wachstum der Seitentriebe zu hemmen. Für diese Wirkung besteht z. B. großes Interesse im Tabakanbau oder bei der Anpflanzung von Tomaten.

Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann der Blattbestand der Pflanzen so gesteuert werden, daß ein Entblättern der Pflanzen zu einem gewünschten Zeitpunkt erreicht wird. Eine derartige Entlaubung spielt bei der mechanischen Beerntung der Baumwolle eine große Rolle ist aber auch in andere Kulturen wie z. B. im Weinbau zur Erleichterung der Ernte von Interesse. Eine Entlaubung der Pflanzen kann auch vorgenommen werden, um die Transpiration der Pflanzen vor dem Verpflanzen herabzusetzen.

Ebenso läßt sich mit Wachstumsregulatoren der Fruchtfall steuern. Einerseits kann ein vorzeitiger Fruchtfall verhindert werden. Andererseits kann aber auch der Fruchtfall oder sogar das Abfallen der Blüten bis zu einem gewünschten Maße gefördert werden ("Ausdünnung"), um die Alternanz zu brechen. Unter Alternanz versteht man die Eigenart einiger Obstarten, endogen bedingt von Jahr zu Jahr sehr unterschiedliche Erträge zu bringen. Schließlich ist es möglich, mit Wachstumsregulatoren zum Zeitpunkt der Ernte die zum Ablösen der Früchte erforderlichen Kräfte zu reduzieren, um eine mechanische Beerntung zu ermöglichen oder eine manuelle Beerntung zu erleichtern.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich ferner eine Beschleunigung oder auch Verzögerung der Reife des Entgutes vor oder nach der Ernte erreichen. Dieses ist von besonderem Vorteil, weil sich dadurch eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse des Marktes herbeiführen läßt. Weiterhin können Wachstumsregulatoren in manchen Fällen die Fruchtausfärbung verbessern. Darüber hinaus kann mit Wachstumsregulatoren auch eine zeitliche Konzentrierung der Reife erzielt werden. Damit werden die Voraussetzungen dafür geschaffen, da z. B. bei Tabak, Tomaten oder Kaffee eine vollständige mechanische oder manuelle Beerntung in einem Arbeitsgang vorgenommen werden kann.

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann ferner die Samen- oder Knospenruhe der Pflanzen beeinflusst werden, so daß die Pflanzen, wie z. B. Ananas oder Zierpflanzen in Gärtnereien, zu einem Zeitpunkt keimen, austreiben oder blühen, an dem sie normalerweise hierzu keine Bereitschaft zeigen. Eine Verzögerung des Austriebes von Knospen oder der Keimung von Samen mit Hilfe von Wachstumsregulatoren kann in frostgefährdeten Gebieten erwünscht sein, um Schädigungen durch Spätfröste zu vermeiden.

Schließlich kann mit Wachstumsregulatoren eine Resistenz der Pflanzen gegen Frost, Trockenheit oder hohen Salzgehalt des Bodens induziert werden. Hierdurch wird die Kultivierung von Pflanzen in Gebieten möglich, die hierzu normalerweise ungeeignet sind.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, wirkstoffimprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polaren Stoffe.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen

in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dol mit sowie synthetisch Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischen Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugendes Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablauge und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische, pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z. B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-harnstoff zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, in Frage. Auch Mischungen mit N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-methylphenyl)-harnstoff; N,N-Dimethyl-N'-(4-isopropylphenyl)-harnstoff; 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure; 2,4-Dichlorphenoxypropionsäure; (2-Methyl-4-Chlorphenoxy)-essigsäure; (4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-propionsäure; 2-[4-(3,5-Dichlorpyrid-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure-(2-benzyloxyethylester); -(trimethylsilylmethylester) oder -(2,2-diethoxyethylester); Methyl-5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat; 3,5-Diiod-4-hydroxybenzonitril; 2-Chlor-N-[[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl]-amino]-carbonyl-benzolsulfonamid, 4-Ethylamino-2-t-butylamino-6-methylthio-s-triazin; N-Methyl-2-(benzthiazol-2-yloxy)-acetamid; N-(1-Ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin; Chloressigsäure-N-(methoxymethyl)-2,6-diethylanilid; 2-Ethyl-6-methyl-N-(1-methyl-2-methoxyethyl)-chloracetanilid; 2,6-Dinitro-4-trifluormethyl-N,N-dipropylanilin; 2-[4-[[3-Chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]-oxy]-phenoxy]-propansäureethylester sowie weitere Triazinone sind möglich. Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

Auch Mischungen mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln sind möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Herbizide in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro ha.

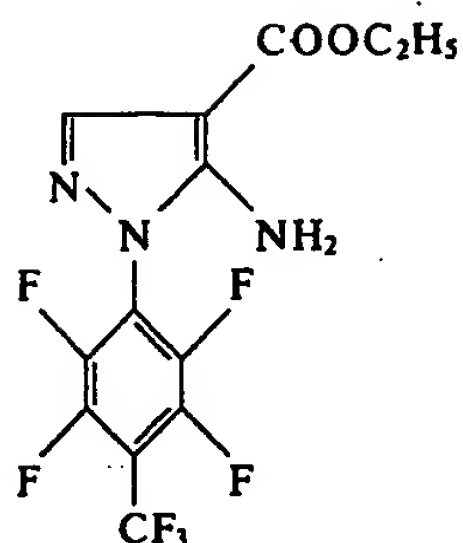
Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Pflanzenwachstumsregulatoren können die Aufwandmengen ebenfalls in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen verwendet man pro Hektar Bodenfläche 0,01 bis 50 kg, bevorzugt 0,05 bis 10 kg an Wirkstoff.

Für die Anwendungszeit gilt, daß die Anwendung der Wachstumsregulatoren in einem bevorzugten Zeitraum vorgenommen wird, dessen genaue Abgrenzung sich nach den klimatischen und vegetativen Gegebenheiten richtet.

Herstellungsbeispiele:

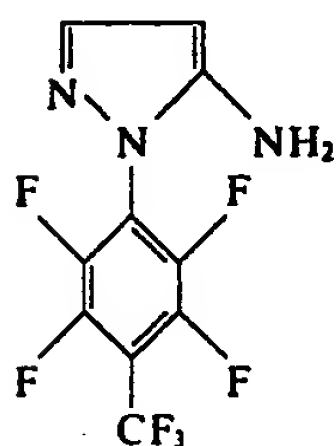
Beispiel 1:



(Verfahren a)

40 g (0,161 Mol) 2,3,5,6-Tetrafluor-4-trifluormethylphenylhydrazin und 27,8 g (0,161 Mol) Ethoxymethylencyanessigsäureethylester werden in 70 ml Ethanol gelöst und 10 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 100 ml Diethylether suspendiert, filtriert und getrocknet. Man erhält 52,2 g (87,4% der Theorie) 5-Amino-4-ethoxycarbonyl-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 175°C–176°C.

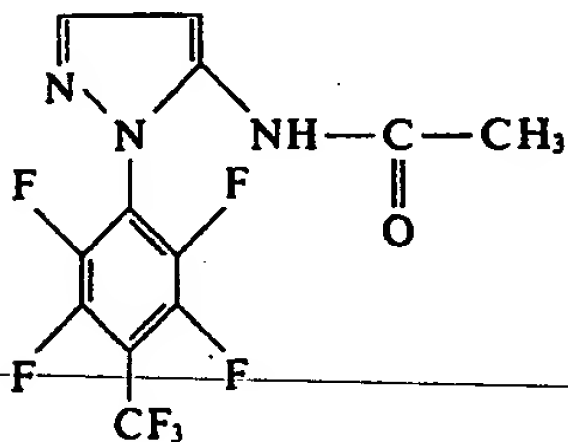
Beispiel 2:



(Verfahren b + c)

100 g (0,270 Mol) 5-Amino-4-ethoxycarbonyl-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol werden in 250 ml 50-prozentiger wässriger Schwefelsäure suspendiert und innerhalb von 2 Stunden auf 120°C erwärmt; dabei werden die leichter flüchtigen Anteile über eine Brücke abdestilliert. Man hält weitere 3 Stunden auf 115°C–120°C, kühlt ab, verdünnt mit 400 ml Wasser, stellt mit verdünnter wässriger Natronlauge einen pH-Wert von 2 ein und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Er wird mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 77,3 g (96% der Theorie) 5-Amino-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 103°C–104°C.

Beispiel 3:

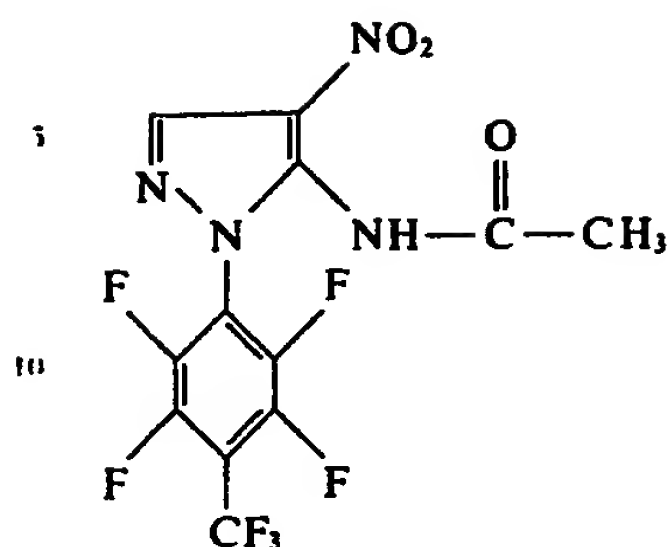


(Verfahren d)

In 60 g (0,20 Mol) 5-Amino-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol in 170 ml gibt man 250 ml (0,26 Mol) Essigsäureanhydrid, w bei die Reaktionstemperatur von 20°C auf ca. 35°C ansteigt. Man rührt 16 Stunden bei Raumtemperatur und trägt danach auf 800 ml Wasser aus. Der ausg fallene kristalline Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser und Essigsäure frei gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 59,8 g (87,7% der Theorie) 5-Acetamido-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 102°C–104°C.

36 03 291

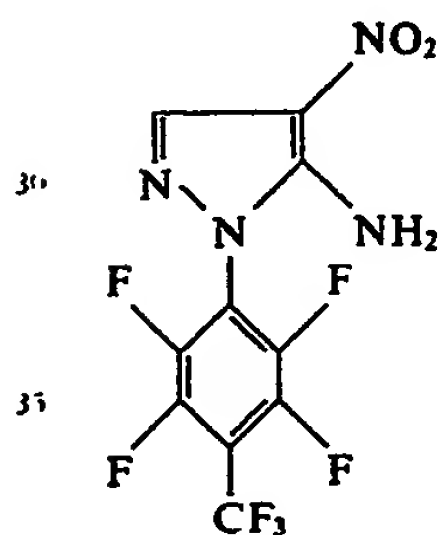
Beispiel 4:



(Verfahren e)

Zu 34,1 g (0,10 Mol) 5-Acetamido-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol in 85 ml Eisessig gibt man bei ca. 15°C nacheinander 12,5 ml (0,13 Mol) Essigsäureanhydrid und 4,5 ml (0,105 Mol) 98-prozentige Salpetersäure. Man läßt die Temperatur langsam auf 25°C steigen und rührt 4 Stunden nach. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 250 ml Wasser ausgetragen. Der Niederschlag wird abfiltriert, neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 36,3 g (94% der Theorie) 5-Acetamido-4-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 138°C—140°C.

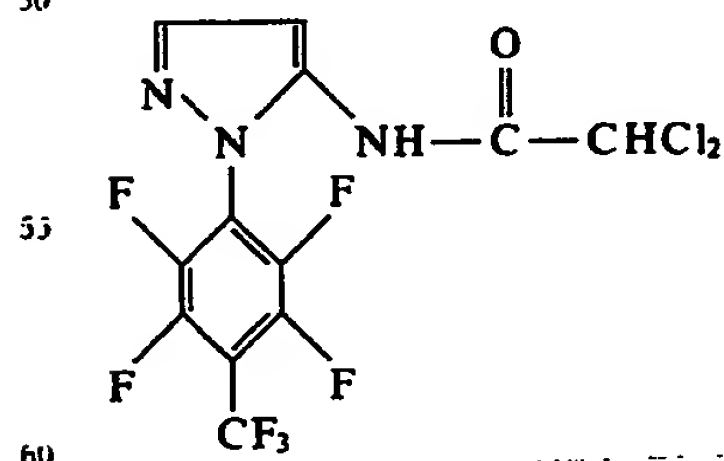
Beispiel 5:



(Verfahren f)

19,3 g (0,05 Mol) 5-Acetamido-4-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol werden in einer Mischung aus 40 ml 37-prozentiger Salzsäure und 70 ml Ethanol 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum vom Ethanol befreit. Den Rückstand versetzt man mit 35 ml Wasser und neutralisiert mit verdünnter Natronlauge. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 15,7 g (91,4% der Theorie) 5-Amino-4-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 123°C—126°C.

Beispiel 6:

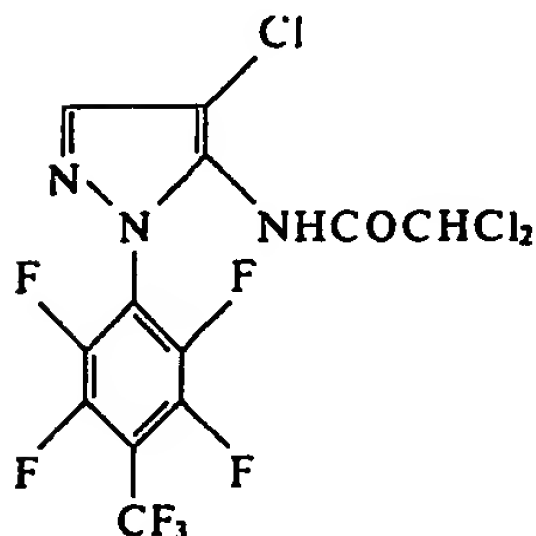


(Verfahren d)

Zu einer Lösung von 6 g (0,02 Mol) 5-Amino-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol in 35 ml wasserfreiem Acetonitril gibt man nacheinander 1,8 ml (0,022 Mol) wasserfreies Pyridin und 2,1 ml (0,021 Mol) 98-prozentiges Dichloracetylchlorid. Die Temperatur steigt auf 35°C an. Man rührt vier Stunden nach und trägt danach auf 150 ml Wasser aus. Der ölige Niederschlag wird in 50 ml Dichlormethan aufgenommen, von der wässrigen Phase abgetrennt und nacheinander mit verdünnter Salzsäure, gesättigter natriumhydrogencarbonat-

und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 7,0 g (85% der Theorie) 5-Dichloracetamido-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 112°C—114°C.

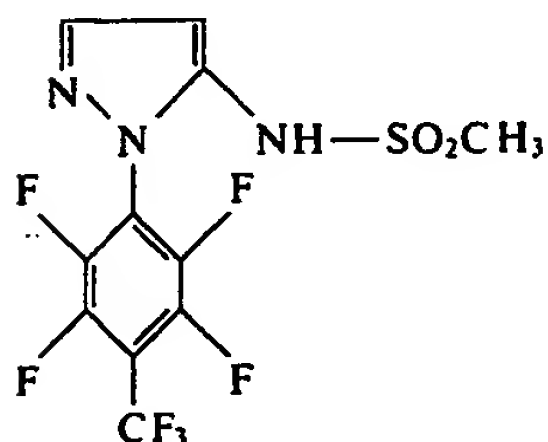
Beispiel 7:



(Verfahren e)

Zu einer Lösung von 4,1 g (0,01 Mol) 5-Dichloracetamido-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol in 20 ml Dichlormethan werden bei 0°C—5°C 0,9 ml (0,011 Mol) Sulfurylchlorid in 5 ml Dichlormethan zugetropft. Man rührt 16 Stunden bei Raumtemperatur, verdünnt mit 30 ml Dichlormethan, wäscht die Lösung nacheinander mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchlorid-Lösung, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 3,9 g (87,2% der Theorie) 4-Chlor-5-dichloracetamido-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 115°C—116°C.

Beispiel 8:

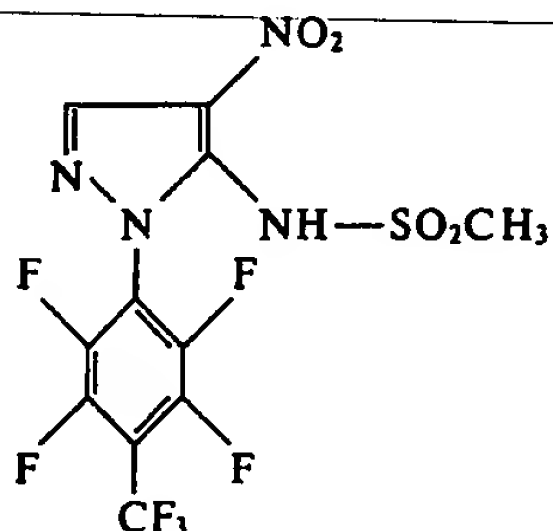


(Verfahren g)

Zu einer Lösung aus 6 g (0,02 Mol) 5-Amino-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol in 30 ml wasserfreiem Pyridin gibt man bei 0°C 3,2 ml (0,041 Mol) 99-prozentiges Methansulfonsäurechlorid. Es wird 16 Stunden bei Raumtemperatur geführt und danach auf ca. 400 ml Eiswasser ausgetragen. Man versetzt mit 200 ml Dichlormethan, trennt die organische Phase ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 75 ml Ethanol gelöst, mit 15 ml konzentrierter Ammoniaklösung versetzt und 24 Stunden bei 0°C—5°C gerührt. Das Ethanol wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase nacheinander mit verdünnter Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 4,1 g (54,2% der Theorie) 5-Methansulfonamido-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol als braunes Öl.

¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 3,04$ s (3H), $\delta = 6,48$ d (1H) und $\delta = 7,82$ d (1H).

Beispiel 9:

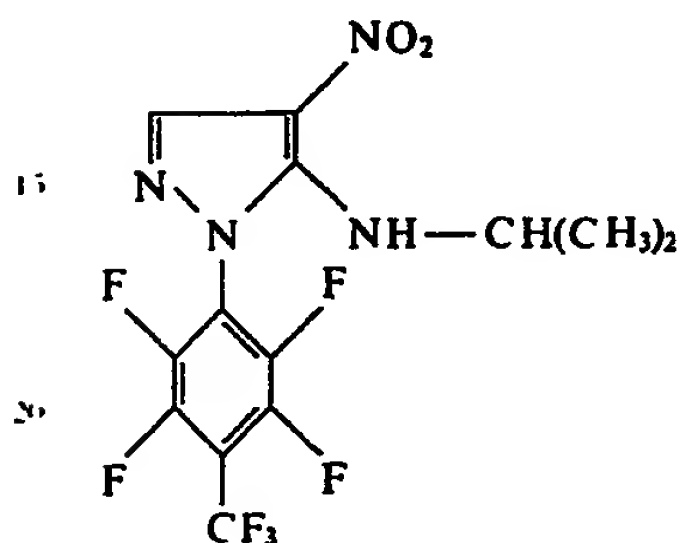


36 03 291

(Verfahren e)

Zu einer Lösung von 3,8 g (0,01 Mol) 5-Methansulfonamido-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol in 20 ml Eisessig gibt man bei ca. 15°C nacheinander 1,07 ml (0,011 Mol) Essigsäureanhydrid und 0,45 ml (0,0106 Mol) 98-prozentige Salpetersäure. Man rührt ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur und trägt die Reaktionslösung auf 100 ml Wasser aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 3,4 g (= 80% der Theorie) 5-Methansulfonamido-4-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 163°C–168°C.

Beispiel 10:



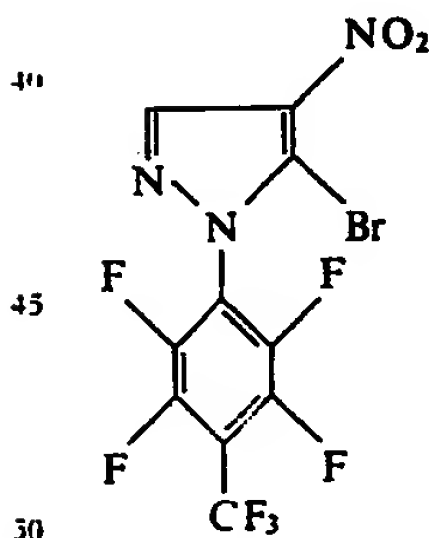
(Verfahren i)

Ein Gemisch aus 4,1 g (0,01 Mol) 1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl)-4-nitro-5-brom-pyrazol und 7,8 g (0,13 Mol) Isopropylamin in 100 ml Methylenchlorid wird 50 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsansatz im Vakuum eingengt, der Rückstand in 40 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit 40 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird durch Anreiben mit Petrolether zur Kristallisation gebracht, abgesaugt und getrocknet.

Das 1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl)-4-nitro-5-isopropylamin-pyrazol (Schmelzpunkt 98–100°C) wird durch präparative HPLC aus dem Rohprodukt abgetrennt.

Herstellung des Ausgangsproduktes

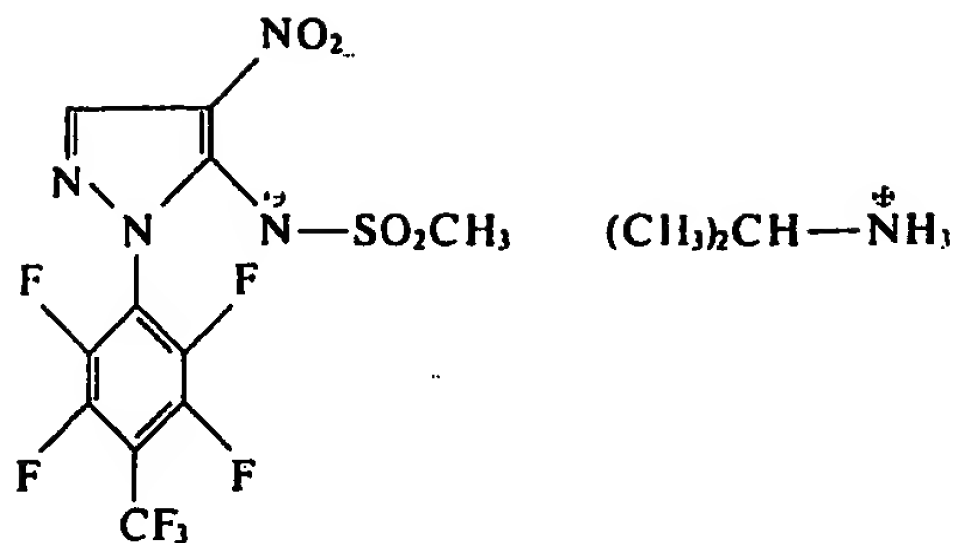
Beispiel VIII-1:



20,6 g (0,06 Mol) 5-Amino-4-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol in 100 ml (1,125 Mol) Bromoform werden tropfenweise unter Rühren innerhalb von 10 Minuten mit 21,6 ml (0,18 Mol) t-Butylnitril versetzt, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung auf 50°C ansteigt. Nach beendeter Zugabe rührt man weitere zwei Stunden bei Rückflußtemperatur, engt die Mischung im Vakuum ein, nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf, wäscht mehrmals mit gesättigter Natriumcarbonatlösung, 2n-Salzsäure und Wasser, trocknet über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Man erhält 22 g (89,9% der Theorie) 5-Brom-4-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol als braunes Öl.

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 8,5 ppm)
MS: M⁺ 407 und 409

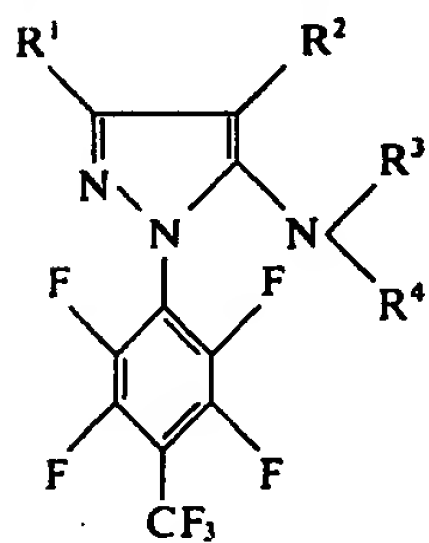
Beispiel 11:



(Verfahren I)

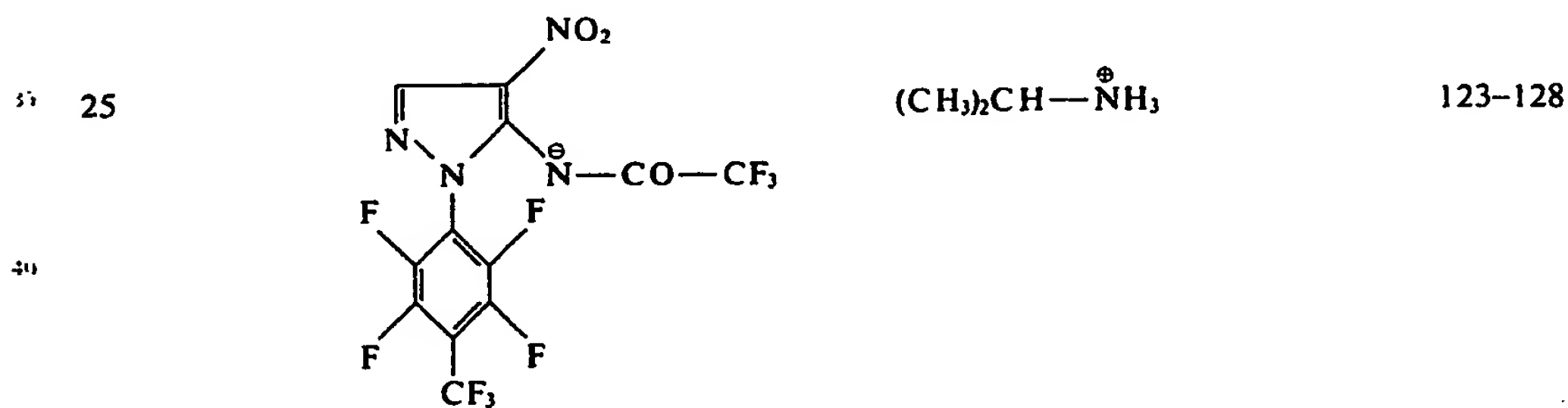
In einer Lösung von 5 g (0,012 Mol) 5-Methansulfonamido-4-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol in 60 ml absolutem Ethanol gibt man 1,5 ml (0,0175 Mol) wasserfreiem Isopropylamin. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der glasige Rückstand in 50 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung im Vakuum eingengt. Man erhält 5 g (89% der Theorie) des Isopropylammoniumsalzes vom Schmelzpunkt 60°C–63°C.

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden 5-Amino-1-phenyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I):



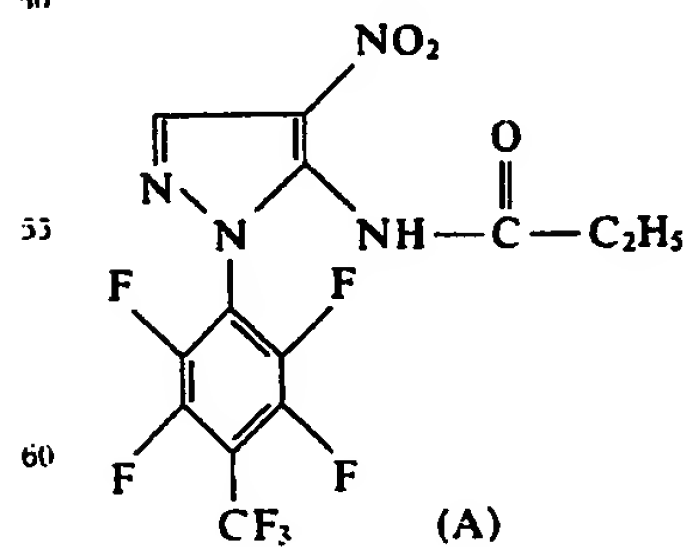
(I)

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	$\text{—N} \begin{matrix} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{matrix}$	Schmelzpunkt/°C
12	H	H	$\text{—NH—C}(=\text{O})\text{—C}_2\text{H}_5$	115–117
13	H	NO ₂	$\text{—NH—C}(=\text{O})\text{—CHCl}_2$	118–119
14	H	H	NH—COCF_3	132–135
15	H	H	—NH—COCHCl—CH_3	120–123
16	H	H	$\text{—NHCOC}_3\text{H}_7$	56–59
17	H	H	$\text{—NHCOC}_3\text{H}_{11}$	58–61
18	H	H	$\text{—NHCOCH}_2\text{—OCH}_3$	109–113
19	H	NO ₂	$\text{—NHCOCH}_2\text{—OCH}_3$	70–73
20	H	H	—NHCO—CHF_2	158–160
21	H	NO ₂	—NHCOCF_3	112–114
22	H	NO ₂	$\text{—NHCOC}_3\text{H}_7$	98–99
23	H	NO ₂	$\text{—NH—COC}_3\text{H}_{11}$	93–95
24	H	NO ₂	—NH—COCHClCH_3	69–72



Anwendungsbeispiele:

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurde die nachstehend aufgeführte Verbindung als Vergleichsubstanz eingesetzt:



63 4-Nitro-5-propionamido-1-(2,3,5,6-tetrafluor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol
(bekannt aus DE-OS 34 02 308)

Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
 100% = totale Vernichtung

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit ebenso wie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber der Vergleichssubstanz (A) zeigen in diesem Test z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen: 1, 3 und 5.

Beispiel B

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5—15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
 100% = totale Vernichtung

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit sowie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber der Vergleichssubstanz (A) zeigen in diesem Test z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen: 1, 3 und 5.

Beispiel C

Entlaubung und Austrocknung der Blätter bei Baumwolle*

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyethylen-Sorbitan-Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

Baumwollpflanzen werden im Gewächshaus bis zur vollen Entfaltung des 5. Folgeblattes angezogen. In diesem Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoffzubereitungen besprüht. Nach 1 Woche werden der Blattfall und das Austrocknen der Blätter im Vergleich zu den Kontrollpflanzen bonitiert. Es bedeuten:

0 kein Austrocknen der Blätter, kein Blattfall
 + leichtes Austrocknen der Blätter, geringer Blattfall
 ++ starkes Austrocknen der Blätter, starker Blattfall
 +++ sehr starkes Austrocknen der Blätter, sehr starker Blattfall

Eine deutliche Wirksamkeit im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle zeigen in diesem Test beispielsweise die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 2, 4 und 7.

→ Leerseite ←